

Ryszard Pawlak

LASEROWE MIKROTECHNOLOGIE MATERIAŁOWE

Wybrane zastosowania w elektronice i elektrotechnice



**Monografie 2019
Łódź**

Ryszard Pawlak

LASEROWE MIKROTECHNOLOGIE MATERIAŁOWE

**Wybrane zastosowania
w elektronice i elektrotechnice**

Monografie Politechniki Łódzkiej

Łódź 2019

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska
prof. dr hab. inż. Bogusław Major, czł. koresp. PAN

Redaktor Naukowy

Wydziału Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki:
prof. dr hab. inż. Piotr Ostalczyk

Projekt okładki:

Małgorzata Pawlak

@ Copyright by Politechnika Łódzka 2019

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel. 42 631-29-52, 42 631-20-87

fax 42 631-25-38

e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwo.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-985-5


DOI:10.34658/9788372839855

<http://doi.org/10.34658/9788372839855>

Nakład 100 egz. Ark. druk. 8,0. Papier offset. 80 g 70 × 100

Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

Nr 2293

Książkę dedykuję Małgosi ,
Łukaszowi, Andrzejowi i Małgosi.
Dziękuję Im za wsparcie i cierpliwość.

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń	8
Wstęp.....	10
1. Oddziaływanie promieniowania laserowego z materiałami w mikroskali..	15
1.1. Absorpcja i rozpraszanie promieniowania laserowego w materiale.....	16
1.1.1 Absorpcja promieniowania laserowego przez dielektryki	16
1.1.2 Oddziaływanie promieniowania laserowego z metalami	18
1.2. Procesy termiczne	20
1.2.1 Nagrzewanie impulsowe.....	23
1.2.2 Nagrzewanie wiązką ruchomą.....	26
1.2.3 Transport masy w obszarze przetopionym	28
1.2.4 Geometria obszaru przetopionego	32
1.2.5 Struktura obszaru przetopionego	35
1.3. Ablacja	37
1.4. Laserowe systemy mikrotechnologiczne	42
Literatura	46
2. Laserowy zapis bezpośredni	48
2.1. Laserowo wywoływany transfer materiału	49
2.2. Laserowe odwzorowanie kształtów (<i>laser patterning</i>)	50
2.2.1 Laserowe odwzorowanie kształtów w warstwach metalicznych	51
2.2.2 Laserowe odwzorowanie kształtów w transparentnych warstwach przewodzących	66
2.2.3 Laserowe odwzorowanie kształtów w warstwach obwodów drukowanych	77
Literatura	79
3. Laserowe mikrotechnologie w skali 3D.....	83
3.1. Skuteczność i jakość ablacyjnej mikroobróbki materiałów półprzewodnikowych	85
3.1.1 Skuteczność i jakość mikroobróbki krzemu	85
3.1.2 Skuteczność i jakość mikroobróbki GaAs	89
3.1.3 Mikroobróbka krzemu impulsami piko- i femtosekundowymi w zakresie UV	91
3.1.4 Skuteczność i jakość mikroobróbki ceramiki	95

3.2. Usuwanie produktów erozji – w trakcie i po zakończeniu procesu mikroobróbki	98
3.3. Mikrostruktury 3D z materiałów półprzewodnikowych i ceramicznych.....	102
Literatura	107
4. Laserowe Mikrotechnologie 2D.....	109
4.1. Dzielenie materiałów w mikroskali	109
4.1.1 Cięcie materiałów półprzewodnikowych	110
4.1.2 Dzielenie struktur poprzez naprężenia termiczne	111
4.1.3 Ablacyjne dzielenie struktur	114
4.1.4 Metody hybrydowe.....	117
4.1.5 Złożone przypadki cięcia laserowego.....	119
4.1.6 Wycinanie elementów z materiałów półprzewodnikowych ...	119
4.1.7 Cięcie materiałów ceramicznych	123
4.1.8 Cięcie metali w mikroskali	129
4.1.9 Zastosowania laserowego cięcia w mikroskali	130
4.2. Laserowe drążenie mikrootworów.....	136
4.2.1 Jakość drążonych otworów	139
Literatura	145
5. Modyfikacja właściwości i tworzenie materiałów w mikroskali	150
5.1. Modyfikacja warstwy wierzchniej materiału	150
5.1.1 Fotolitografia laserowa i modyfikacja właściwości materiałów półprzewodnikowych.....	150
5.1.2 Modyfikacja warstwy wierzchniej metali przez przetopienie	154
5.1.3 Amorfizacja i dewitryfikacja	157
5.1.4 Stopowanie warstwy wierzchniej metali	164
5.1.5 Wybrane zastosowania warstw stopowanych.....	170
5.2. Wytwarzanie zmodyfikowanych materiałów w skali 2D oraz 3D	171
5.2.1 Stopowanie 3D w mikroskali.....	172
5.2.2 Laserowa stereolitografia i laserowe selektywne spiekanie ...	178
5.2.3 Laserowe osadzanie warstw	179
Literatura	182
6. Laserowe technologie łączenia w elektronice i elektrotechnice	186
6.1. Charakterystyka procesów łączenia materiałów w elektronice i elektrotechnice.....	186

6.2. Lutowanie laserowe	188
6.3. Mikrospawanie laserowe	192
6.3.1 Charakterystyka laserowych połączeń spawanych	192
6.3.2 Wybrane problemy laserowego spawania połączeń elektrycznych.....	194
6.3.3 Kontrola i jakość procesu mikrospawania laserowego.....	198
Literatura	202
Summary	206

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A	– współczynnik absorpcji fali,
C_p	– pojemność cieplna,
$DPSS$	– laser na ciele stałym pompowany diodami,
E_i	– energia impulsu laserowego,
Gr	– liczba kryterialna Grashofa,
$I(t)$	– przebieg czasowy (kształt) impulsu laserowego,
P_0	– powierzchniowa gęstość mocy zaabsorbowanej,
Pr	– liczba kryterialna Prandtla,
R	– współczynnik odbicia fali,
Ra	– liczba kryterialna Rayleigha,
T	– współczynnik transmisji fali,
T	– temperatura,
T_t	– temperatura topnienia,
T_w	– temperatura wrzenia,
TWR	– temperaturowy współczynnik zmiany rezystancji,
cw	– (ang. <i>continuous wave</i>) ciągła wiązka laserowa,
d_0	– średnica przekroju wiązki laserowej,
d_{HAZ}	– głębokość strefy wpływ ciepła,
f_p	– częstotliwość powtarzania impulsów laserowych,
k	– współczynnik przewodzenia ciepła,
r_0	– promień przekroju wiązki laserowej,
t	– czas,
t_i	– czas trwania impulsu laserowego,
v_{skan}	– prędkość skanowania wiązki laserowej,
α	– współczynnik absorpcji (pochłaniania) promieniowania,
β	– termiczny współczynnik rozszerzalności objętościowej,
g	– dyfuzyjność temperaturowa,
μ	– lepkość dynamiczna,
ρ	– gęstość materiału

Od Autora

Moja przygoda ze światem laserów trwa od 45 lat i z pewnością na początku tej drogi nie przypuszczałem, że będzie to doświadczenie tak pasjonujące. Zbudowanie w Zakładzie Materiałoznawstwa i Elektrotechnologii na Wydziale Elektrycznym Politechniki Łódzkiej pierwszego lasera impulsowego, wzorowanego na rozwiązaniach Wojskowej Akademii Technicznej, rozwinęło się w kierunku badań dotyczących technologicznych zastosowań laserów. Z biegiem lat unowocześnialiśmy naszą bazę aparaturową i podejmowaliśmy próby rozwiązywania technologicznych problemów w obszarze elektroniki i elektrotechniki z wykorzystaniem wiązki laserowej. Przełomowym momentem był kilkumiesięczny pobyt w roku 1993 w Aachen, w Fraunhofer Institut für Laser Technik, gdzie miałem możliwość pracy z najnowocześniejszymi w tym czasie urządzeniami laserowymi. Obserwowałem również wiele prac badawczych związanych z technologiami laserowymi na potrzeby przemysłu. W naszym laboratorium laserowym, wyposażonym obecnie w różnego rodzaju lasery cw oraz impulsowe milisekundowe i nanosekundowe, prowadzę wraz z zespołem wiele prac technologicznych użytecznych m.in. dla nowych obszarów, jak elektronika drukowana, tektronika i technika sensorów. W tej książce przedstawiłem wybrane wyniki moich badań należących do wspólnego tematu „Laserowe mikrotechnologie materiałowe”. Część z prezentowanych badań przeprowadziłem w ILT Aachen, Centrum Laserowych Technologii Metali PŚw i PAN w Kielcach oraz Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. Wiele prac zostało zrealizowanych z udziałem moich współpracowników z Zakładu Inżynierii Materiałowej i Systemów Pomiarowych. Są to doktorzy: E. Korzeniewska, M. Lebioda, J. Rymaszewski, M. Tomczyk, M. Walczak oraz technicy: M. Pabiś i D. Wężowska, którym w tym miejscu serdecznie dziękuję za pomoc.

Autor

WSTĘP

Promieniowanie laserowe, jako skoncentrowany strumień energii przekazywanej w postaci spójnej w czasie i przestrzeni fali elektromagnetycznej, już od chwili wynalezienia lasera wzbudziło zainteresowanie specjalistów z wielu dziedzin, także z obszaru technologii urządzeń elektronicznych. Od uruchomienia w roku 1960 przez Teodora Maimanna pierwszego lasera rubinowego minęło prawie sześćdziesiąt lat. W tym okresie opracowano wiele nowych rodzajów laserów. Znaczna część z nich osiągnęła dojrzałość techniczną i została skomercjalizowana. Należy podkreślić dzisiejsze ogromne znaczenie laserów w wielu obszarach aktywności człowieka, zarówno na poziomie badań naukowych, jak i praktycznych zastosowań. Laser stał się nowym narzędziem badawczym dla fizyków, źródłem nowych odkryć w dziedzinie optyki, bez których nie powstałoby wiele odkryć naukowych wyróżnionych nagrodą Nobla. W medycynie wykorzystano nowo poznane zjawiska, które zachodzą podczas oddziaływania z tkankami koherentnego promieniowania laserowego o długości fali od 130 nm do 10600 nm. Właściwości promieniowania laserowego wykorzystano w systemach telekomunikacji, metrologii, zapisu i odczytu informacji, holografii, nawigacji. Na zastosowaniach laserów w tych dziedzinach koncentruje się tematyka wielu konferencji naukowych, opublikowano dziesiątki książek i kilkadziesiąt tysięcy artykułów o tej tematyce. Pierwsze zastosowania technologiczne wiązki laserowej dotyczyły najnowocześniejszych i dynamicznie rozwijających się dziedzin, które stanowiły siłę napędową rozwoju każdej nowej technologii, jak produkcja sprzętu elektronicznego, technologie lotnicze, militarne i kosmiczne, motoryzacja. Z tamtego pierwszego okresu rozwoju techniki laserowej i technologii wykorzystujących lasery pochodzą opracowania w j. angielskim – J.F. Ready, *Effect of high-power laser radiation*, 1971; rosyjskim – Anisimow S.I., Imas J.A., Romanow G.S., Chodykow J.W., *Diejstwie izluczenija bolszoj moszcznosti na mietalły*, 1970; a także wydane w kraju – Nowicki M., *Lasery w technologii elektronowej i obróbce materiałów*, 1978.

Rozwój zastosowań laserów w inżynierii materiałowej w Polsce zaowocował później m.in. wydaniem monografii: Z. Szymański – *Badania spektroskopowe i modelowanie numeryczne plazmy podtrzymywanej laserem* (1993); J. Kusiński – *Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej* (2000), B. Antoszewski – *Własności laserowo i plazmowo modyfikowanych ślizgowych węzłów tarcia na przykładzie uszczelnień czołowych* (2000); B. Major – *Ablacja i osadzanie laserem impulsowym* (2002). W 2002 r. autor opublikował monografię: *Laserowa modyfikacja właściwości materiałów przewodzących*, podsumowując badania w tej dziedzinie.

W ostatnich latach ukazały się monografie habilitacyjne: M. Kulka – *Gradientowe warstwy borkowe wytwarzane za pomocą boronawęglania i laserowej modyfikacji powierzchni* (2010); J. Radziejewska – *Laserowa modyfikacja warstwy wierzchniej wspomagana nagniataniem* (2013); A. Grabowski – *Oddziaływanie wiązki laserowej z kompozytami silumin – cząstki SiC* (2014); J. Hoffman

– *Badania eksperymentalne ablacji grafitu wywołanej nanosekundowym impulsem lasera* (2016); D. Przestacki – *Laserowe wspomaganie skrawania materiałów trudno obrabialnych* (2017). Opublikowano także podręczniki o zastosowaniach laserów: R. Jóźwicki, *Technika laserowa i jej zastosowania* (2009) i A. Klimpel – *Technologie laserowe* (2012). Wymienione prace dotyczyły zasadniczo zastosowań laserów w inżynierii materiałowej w skali makro.

Niniejsza monografia natomiast poświęcona jest w całości materiałowym technologiom laserowym realizowanym w mikroskali na potrzeby elektroniki i pokrewnych obszarów nauki i techniki, takich jak elektrotechnika, mechatronika i technika mikrosystemów. W ten sposób zdefiniowano procesy, w których zmiana materiału wywołana oddziaływaniem wiązki laserowej zachodzi w obszarze o wymiarze mikrometrowym (ogólnie mniejszym od 1 mm), przynajmniej w jednym z kierunków. Tak określona skala związana jest z również m.in. z precyzją, jaką można osiągnąć ogniskując wiązkę laserową, przy uwzględnieniu ograniczeń wynikających z progu dyfrakcji. Lasery wypełniają w wymienionych nowoczesnych dziedzinach techniki złożone zadania technologiczne, w wielu przypadkach niemożliwe do zrealizowania przy zastosowaniu innych narzędzi. Z oczywistych powodów w monografii nie są rozważane zastosowania laserów w telekomunikacji, metrologii, medycynie, spektroskopii i technikach biomedycznych, chociaż efekty opisanych mikrotechnologii znajdują także zastosowanie, np. w badaniach biomedycznych i metrologii.

Atrakcyjność wiązki laserowej jako narzędzia technologicznego w procesach obróbki materiałów oraz inżynierii materiałowej wynika, najogólniej mówiąc, z ogromnej koncentracji mocy (energii) i możliwości oddziaływania na materiał w bardzo krótkim czasie. Obie te cechy wyróżniają technologie laserowe spośród innych metod inżynierii materiałowej. Dodatkowym atutem w zastosowaniu wiązki laserowej w procesach technologicznych jest zdalny, bezdotkowy charakter oddziaływania wynikający z istoty generacji laserowej. Energia promieniowania laserowego może oddziaływać na materiał w sposób ciągły bądź w formie impulsów o czasie trwania od 10^{-15} s do 10^{-2} s. Gęstość mocy na powierzchni poddanej ekspozycji, dzięki ogniskowaniu monochromatycznej, spójnej wiązki laserowej, osiąga wartość 10^{12} W/m², a nawet 10^{18} W/m². Można wyróżnić procesy wykorzystujące w sposób szczególny albo wielkie moce i energie wiązki laserowej, albo ekstremalnie krótkie czasy oddziaływania, albo synergiczne występowanie w procesie obu tych właściwości. **Wiele współczesnych procesów mikroobróbki laserowej polega na oryginalnym nowatorskim zastosowaniu pewnych zjawisk pochodnych wobec podstawowych zjawisk towarzyszących oddziaływaniu wiązki laserowej z materiałami.** Najnowsze osiągnięcia technologii laserowych, wykraczających zasadniczo poza zakres problemów opisywanych w niniejszej książce, to wytwarzanie materiałów i struktur, których co najmniej jeden wymiar jest poniżej umownej granicy nanotechnologii (100 nm). Takie technologie laserowe wymagają zastosowania impulsów laserowych o ekstremalnie krótkim czasie trwania (femtosekundowych) oraz często wykorzystania zjawisk zapewniających ogniskowanie poniżej progu dyfrakcji (absorpcja dwufotonowa, optyka bliskiego pola, samoogniskowanie

wiązki w pewnych ośrodkach). Tylko niektóre przykłady prezentowanych mikrotechnologii laserowych zrealizowane były przy wykorzystaniu ultrakrótkich impulsów femtosekundowych. Z powyższych faktów wynika ogromna liczba nowych prac naukowych o zastosowaniach laserów. Dynamiczny rozwój badań w dziedzinie laserowej obróbki materiałów ilustruje ciągły wzrost liczby artykułów naukowych o tej tematyce opublikowanych w renomowanych czasopismach o światowym zasięgu (na podstawie bazy Scopus) wynoszący średniorocznie: 511 w latach 2000-2003, 789 w latach 2004-2007, 875 w latach 2008-2011 oraz 1650 w latach 2012-2018.

Celem niniejszej książki było przedstawienie laserowych mikrotechnologii materiałowych z punktu widzenia szczególnej, decydującej roli, jaką odgrywa w nich zastosowanie wiązki laserowej. Termin „zastosowania” obejmuje zarówno przykłady mikrotechnologii laserowych, które osiągnęły dojrzałość aplikacyjną, jak i inne ważne przykłady wykorzystania wiązki laserowej, które mogą stać się podstawą praktycznych zastosowań w najbliższej przyszłości.

Podtytuł książki: *Wybrane zastosowania w elektronice i elektrotechnice* wyraża świadomą rezygnację autora z szerszego omawiania wszystkich znanych i opisanych w literaturze przypadków zastosowań mikrotechnologii laserowych, co wymagałoby bardzo obszernego opracowania. Do scharakteryzowania w poszczególnych rozdziałach różnych laserowych procesów mikrotechnologicznych i ich efektów zdeterminowanych zastosowaniem wiązki laserowej posłużyły przede wszystkim wyniki własnych badań autora, uzupełnione przez przykłady z literatury światowej. Zamieszczone w pracy zastosowania mikrotechnologii laserowych w elektronice i elektrotechnice to wyniki prac autora przeprowadzonych w Politechnice Łódzkiej, Instytucie Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku, Centrum Laserowych Technologii Metali Politechniki Świętokrzyskiej i Polskiej Akademii Nauk w Kielcach, Fraunhofer Institute für Laser Technik, Aachen (Niemcy).

Właściwości elementów, które wytworzono lub zmodyfikowano w wyniku zastosowania mikrotechnologii laserowych, ogólnie zależą od dwu grup czynników: 1° – precyzji wykonania odnośnie kształtu i wymiarów; 2° – zmian składu i struktury materiału w wyniku obróbki laserowej. Przedstawione w niniejszym opracowaniu przypadki zastosowania laserowych mikrotechnologii materiałowych uzupełniono o wyniki badań funkcjonalnych wytworzonych bądź modyfikowanych elementów, w celu ukazania korzystnego lub decydującego wpływu na ich właściwości wynikającego z przyjętej technologii.

W książce więcej uwagi poświęcono technologiom laserowego zapisu bezpośredniego (*laser direct writing*), technologiom laserowego kształtowania mikroelementów 3D i 2D oraz modyfikacji i syntezy materiałów, mniej – bardziej znanym i od dawna stosowanym technologiom laserowego dzielenia materiałów (cięcie, wytwarzanie otworów).

Lasery, a właściwie systemy wykorzystujące lasery w zastosowaniach mikrotechnologicznych, przedstawiono w rozdz. 2 jedynie w zarysie, akcentując charakterystyczne i ważne dla mikrotechnologii kształtowanie wiązki za pomocą optyki dyfrakcyjnej lub przestrzennych modulatorów światła.

Zawarty w monografii opis zjawisk towarzyszących oddziaływaniu wiązki laserowej z materiałami, stanowiących podstawę procesów technologicznych w mikroskali, został przedstawiony w rozdz. 1 w skondensowanej formie, ułatwiającej czytelnikowi własną ocenę możliwości mikrotechnologii laserowych. Zakres monografii nie pozwala na bardziej obszerną analizę tych problemów, rozważanych w wielu opracowaniach w literaturze światowej.

W rozdziałach 2 do 6 przedstawiono rodzaje laserowych mikrotechnologii laserowych nawiązując do zastosowań w elektronice i elektrotechnice. W rozdziale 2 i rozdziale 3 zaprezentowano mikrotechnologie wykorzystujące w głównej mierze ablacyjne oddziaływanie wiązki laserowej: mikrotechnologie laserowego zapisu bezpośredniego (rozdz. 2) oraz mikrotechnologie wytwarzania struktur 3D (rozdz. 3). Rozdział 4 poświęcono mikrotechnologiom w skali 2D, których istotą jest albo ablacyjne, albo termiczne oddziaływanie wiązki laserowej. Mikrotechnologie opisane w rozdz. 5 – Modyfikacja i synteza materiałów oraz w rozdz. 6 – Laserowe technologie łączenia wykorzystują w większym stopniu termiczne skutki oddziaływania wiązki laserowej w mikroskali.

Postęp w ciągu ostatnich 30 lat w technologicznych zastosowaniach laserów w elektronice i elektrotechnice stymulowany był trzema zasadniczymi przyczynami:

- coraz lepszym rozpoznaniem zjawisk towarzyszących oddziaływaniu promieniowania laserowego z materiałami, także w mikroskali; możliwe stało się bardziej zaawansowane modelowanie komputerowe procesów wspomagające ich realizację.
- konstruowaniem coraz doskonalszych systemów laserowych, wykorzystujących nowe źródła promieniowania laserowego generujących wiązkę o bardzo dobrej jakości i ekstremalnie krótkich czasach trwania impulsów (nano-, piko- i femtosekundy) oraz wyposażonych w układy kształtowania i transmisji wiązki oraz systemy sterowania; w wielu przypadkach realizacja operacji technologicznych, które znane były wcześniej jedynie jako możliwe do wykonania przy wykorzystaniu wiązki laserowej, stała się łatwa i zastosowano je na skalę przemysłową.
- nowymi potrzebami w zakresie technologii materiałowych w związku z nieustannym rozwojem elektroniki (mikroelektronika o coraz wyższej skali integracji, optoelektronika, fotonika, fotowoltaika). Rozwój tych nowych obszarów zastosowań poprzedzono przedstawieniem problemów, które zdeterminowały poszukiwanie ich rozwiązania poprzez wykorzystanie technologii laserowych.

Mikrotechnologiczne zastosowania laserów trudno opisać jako jednorodny zbiór procesów, wykorzystujących określone sposoby oddziaływania wiązki laserowej, opierających się na zespole charakterystycznych zjawisk fizycznych. Podobnie, jak trudno opisać wspinanie się na szczyty gór – można raczej wskazać, jak zdobyć konkretny wierzchołek, mając w pamięci doświadczenia poprzednich prób wspinaczki. Dynamiczny rozwój systemów laserowych oraz powstawanie nieznanych dotąd obszarów ich zastosowań może sprawić, że wiele opisanych w niniejszej monografii mikrotechnologii będzie nowatorskie jedynie przez kilkanaście czy kilkadziesiąt miesięcy. Prognozowanie postępu w tej dziedzinie

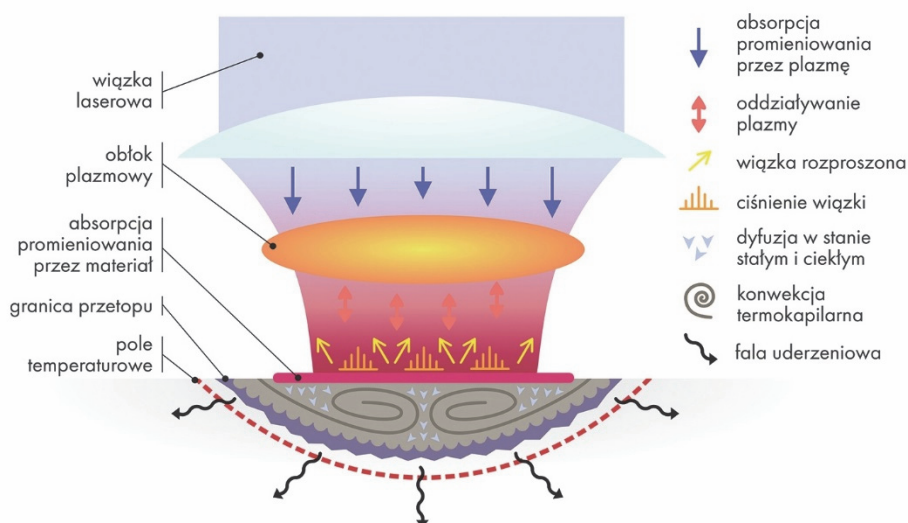
jest nieefektywne. Autor wyraża jednakże przekonanie, że upowszechnienie opracowania, w którym rozwój laserowych mikrotechnologii materiałowych i ich zastosowań w elektronice, elektrotechnice, technice mikrosystemów i dziedzinach pokrewnych przedstawiono wg stanu na koniec 2018 roku, jest celowe i pomoże usystematyzować czytelnikowi istniejącą wiedzę. Sprawiłoby satysfakcję autorowi, gdyby lektura tej monografii stała się dla czytelników inspiracją do poszukiwania własnych nowych rozwiązań.

1. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA LASEROWEGO Z MATERIAŁAMI W MIKROSKALI

Przebieg i efekty procesu technologicznego wykorzystującego lasery zależą od zjawisk fizycznych towarzyszących oddziaływaniu wiązki laserowej z materiałami. Można wyróżnić trzy grupy procesów technologicznych, w których podstawą są w dominującym stopniu:

- **termiczne skutki** oddziaływania wiązki laserowej;
- **ablacyjne** oddziaływanie wiązki laserowej;
- **fotchemiczne** oddziaływanie wiązki laserowej.

Należy zaznaczyć, że powyższy podział nie jest zupełnie ścisły. Prawie w każdym procesie technologicznym można zaobserwować różne skutki oddziaływania wiązki laserowej. Dalsze rozważania dotyczyć będą szczególnie tych zjawisk i ich skutków, które towarzyszą technologiom laserowym w skali mikro.



Rys. 1.1. Obraz zjawisk towarzyszących oddziaływaniu wiązki laserowej na powierzchnię materiału

Źródło: opracowanie własne.

Zjawiska towarzyszące oddziaływaniu promieniowania laserowego na powierzchnię materiału przedstawiono schematycznie na rys. 1.1. Początek i dalszy przebieg procesu zależy od absorpcji promieniowania laserowego przez materiał.

1.1. Absorbcja i rozpraszanie promieniowania laserowego w materiale

Długość fali elektromagnetycznej generowanej przez lasery stosowane w procesach mikrotechnologicznych zawiera się w przedziale od 126 nm (laser ekscymerowy Ar₂*) do 10600 nm (laser CO₂), co odpowiada przedziałowi częstotliwości od $2,38 \cdot 10^6$ GHz do $2,83 \cdot 10^4$ GHz. Wyemitowana wiązka laserowa podlega prawom propagacji fal elektromagnetycznych. Zanim fala dotrze jednakże do powierzchni obrabianego materiału, przechodzi przez elementy systemu transmisji, np. elementy optyczne kształtujące wiązkę i ogniskujące, które wywierają niekorzystny wpływ na propagację. Wiązka promieniowania laserowego o mocy PL padająca na powierzchnię jest od niej częściowo odbijana (PR), częściowo absorbowana (PA) i częściowo transmitowana (PT) przez materiał, czyli $PL = PA + PR + PT$. Po podzieleniu przez PL otrzymuje się zależność:

$$1 = A + R + T \quad (1.1)$$

gdzie:

$A = PA/PL$ – współczynnik absorpcji,

$R = PR/PL$ – współczynnik odbicia,

$T = PT/PL$ – współczynnik transmisji.

Gęstość strumienia fali absorbowanej przez materiał i rozpraszanej w nim zmienia się wraz z głębokością zgodnie z prawem Lamberta-Beera:

$$q(\lambda) = A \cdot q_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \quad (1.2)$$

gdzie:

λ – długość fali promieniowania laserowego,

A – współczynnik absorpcji powierzchni metalu (od 0,05 do 0,3),

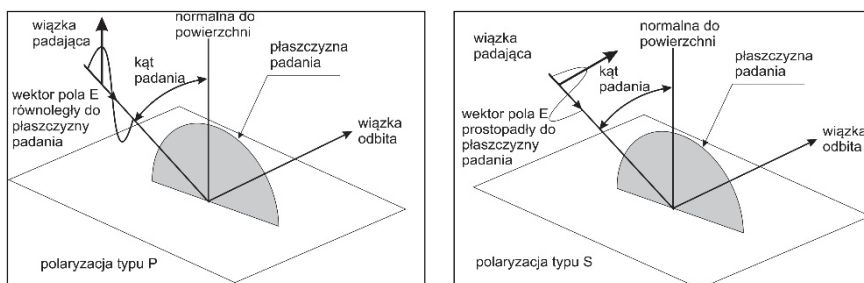
α – współczynnik pochłaniania promieniowania przez metal,

z – współrzędna w osi padania wiązki.

1.1.1. Absorpcja promieniowania laserowego przez dielektryki

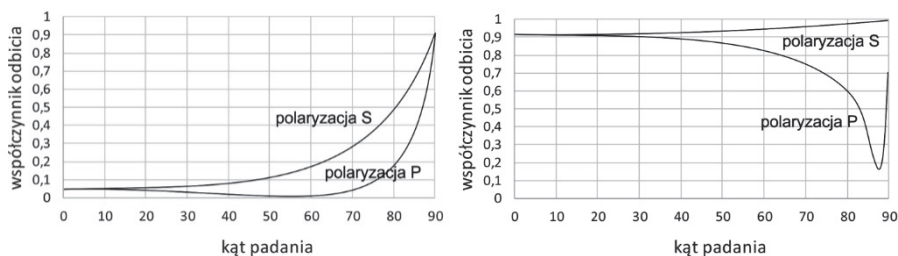
Elektrony związane w atomach mają pewne dopuszczalne częstotliwości drgań n_n i mogą oddziaływać z falą świetlną n_l o takiej częstotliwości (pochłaniać ją). Dla częstotliwości różnej od naturalnej częstotliwości dla elektronu zostaje on pobudzony do drgań n_l z przesunięciem fazowym zależnym od różnicy n_l oraz n_n . Jeżeli fala świetlna lasera ma częstotliwość rezonansową z elektronami, molekułami lub atomami – jest pochłaniana, a jej energia przekazywana jest w głąb materiału jako ciepło. Jeżeli fala świetlna lasera ma inną częstotliwość niż rezonansowa elektronów, molekuł lub atomów – cząstki te są zmuszane do drgań,

a emitowana fala interferuje z padającą, która jest odbijana. Atomy i molekuly (cięższe) oscylują w niższych częstotliwościach i oddziałują z promieniowaniem podczerwonym, np. $10,6\ \mu\text{m}$. Różne materiały dielektryczne nie absorbują światła widzialnego, a pochłaniają wiązkę lasera CO₂ (szkło, akryl, kwarc).



Rys. 1.2. Oddziaływanie fali spolaryzowanej typu p oraz s z powierzchnią materiału
Źródło: [1].

Współczynnik odbicia zależy od kąta padania oraz polaryzacji światła lasera. Jeżeli wektor pola elektrycznego $E = [0, E_y, 0]$ jest prostopadły do płaszczyzny padania mamy przypadek polaryzacji typu s; jeżeli wektor pola elektrycznego $E = [0, E_y, 0]$ jest równoległy do płaszczyzny padania występuje polaryzacja typu p (rys. 1.2).



Rys. 1.3. Zależność współczynnika odbicia dla dielektryków (a) i metali (b) od polaryzacji promieniowania laserowego i kąta padania
Źródło: [1].

Zarówno w dielektrykach, jak i metalach współczynnik odbicia fali zależy silnie od polaryzacji i kąta padania (rys. 1.3). Szczególnie w obróbce metali zależności te muszą być brane pod uwagę, decydują bowiem o wielkości sprzężenia energetycznego promieniowania laserowego z materiałem.

Absorpcja impulsów o bardzo krótkim czasie trwania wywołuje nowe zjawiska, szczególnie w transparentnych dielektrykach, w których szerokość przerwy zabronionej jest o wiele większa niż energia fotonów promieniowania laserowego. Przykładowo, szerokość przerwy topionego kwarcu wynosi ok. 9 eV,

podczas gdy energia fotonu promieniowania lasera Nd:YAG (1064 nm) jest równa 1,2 eV. Takie fotony nie będą absorbowane przez materiał. Ten stan może się jednak zmienić, jeżeli na materiał pada promieniowanie o bardzo dużej gęstości mocy w bardzo krótkim czasie, jak ma to miejsce w przypadku impulsów femtosekundowych. Pojawiają się procesy nieliniowe wywołujące silną jonizację [2]. Najważniejsze z tych procesów to nieliniowa fotojonizacja wywołana silnym polem elektrycznym wiązki laserowej, która prowadzi do absorpcji wielofotonowej oraz jonizacja lawinowa. Wszystkie te procesy prowadzą do silnej absorpcji niewystępującej dla dłuższych czasów trwania impulsów.

1.1.2. Oddziaływanie promieniowania laserowego z metalami

Sprzężenie energetyczne wiązka laserowa – metal jest najważniejszym czynnikiem gwarantującym powodzenie technologii laserowych. Energia promieniowania elektromagnetycznego (wiązki laserowej) absorbowana przez metal początkowo przekazywana jest swobodnym elektronom walencyjnym, które przechodzą na wyższy poziom energetyczny, a następnie przekazują energię jonom sieci krystalicznej. Badania wykazały, że czas trwania (*stała relaksacji*) procesu wymiany energii pomiędzy elektronami przewodnictwa i jonami sieci jest równy $\tau_{rel} \approx 10^{-11} \div 10^{-10}$ s. Można przyjąć, że po upływie takiego czasu temperatura sieci T_s zrówna się z temperaturą gazu elektronowego T_e , a nagrzewany mikroobszar kryształu osiągnie uśrednioną temperaturę T . Ilość pochłoniętej energii zależy zatem od koncentracji objętościowej elektronów w metalu. Z koncentracją związana jest częstotliwość plazmowa wynosząca od 10^{15} do 10^{16} Hz. Dla fali padającej o częstotliwości mniejszej od częstotliwości plazmowej wartość współczynnika absorpcji jest mała.

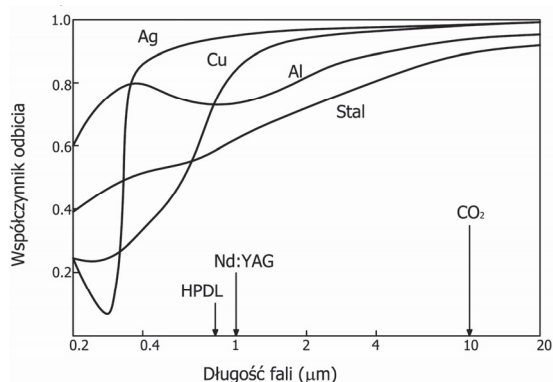
Dla ciał nieprzezroczystych dla danej długości fali $T = 0$ (np. dla metali w zakresie długości fali laserów), zatem w takim przypadku $I = A + R$.

Przybliżone wartości współczynnika pochłaniania oraz współczynnika absorpcji (r-nie 1.2) dla metali określają zależności:

$$\alpha \approx \frac{4}{c_0} \sqrt{\left(\frac{\pi \cdot n_0 \cdot e_0^2}{m_0} \right)} \quad A \approx \sqrt{\frac{m_0 \cdot v'}{\pi \cdot n_0 \cdot e_0^2}} \quad (1.3)$$

gdzie:

- e_0 – ładunek elektronu,
- m_0 – masa elektronu,
- n_0 – koncentracja elektronów swobodnych,
- v – częstotliwość zderzeń elektronów,
- c_0 – prędkość światła.



Rys. 1.4. Zależność współczynnika odbicia wiązki laserowej dla różnych metali w funkcji długości fali

Źródło: [1].

Obliczona wartość współczynnika pochłaniania dla metali wynosi $10^7 - 10^8 \text{ m}^{-1}$, co oznacza wnikanie promieniowania na głębokość rzędu 10-100 nm. Z tego względu promieniowanie laserowe padające na metal można traktować jako powierzchniowe źródło ciepła. Spostrzeżenie to ułatwia także modelowanie procesów termicznych. Współczynnik odbicia zależy od długości fali promieniowania laserowego (rys. 1.4).

Na szczególną uwagę zasługuje zależność współczynnika odbicia dla srebra. Ostre minimum dla tego metalu występuje przy długości fali $\lambda = 0,316 \text{ μm}$, ale dla fali $\lambda = 0,4 \text{ μm}$ współczynnik odbicia jest 500 razy większy i zwiększa się dla dłuższych fal. Dla zwiększenia absorpcji stosuje się specjalne pokrycia powierzchniowe. Obecność naniesionej lub naturalnej (tlenki, azotki) warstwy absorpcyjnej wzmacnia sprzężenie energetyczne do chwili jej rozpadu lub (i) odparowania. Warstwy tlenkowe mogą powstawać na pewnym etapie oddziaływania wiązki laserowej, zwiększając efektywne pochłanianie, co może doprowadzić do bistabilnego przebiegu procesu. Absorpcja wiązki zależy także od morfologii powierzchni, przy czym dowiedziono, że nierówności powierzchni o wysokości większej od długości fali poprawiają pochłanianie poprzez zjawisko wielokrotnego odbicia. Zbadano, że dla promieniowania lasera CO_2 absorpcja stali (35NCD16) wzrasta od ok. 5% przy średniej wartości mikronierówności $0,02 \text{ μm}$ do ok. 33% dla powierzchni piaskowanej z mikronierównościami rzędu $1,65 \text{ μm}$. Poprawę skuteczności penetracji promieniowania laserowego w metalach przy dużych wartościach gęstości mocy uzyskuje się przez modulację amplitudy z częstotliwością 8-12 kHz, wskutek zmniejszenia ciśnienia par i redukcji ekranowania plazmy. Efektywne pochłanianie może być również zwiększone przez jednoczesne oddziaływanie na obrabianą powierzchnię dwu rodzajów promieniowania laserowego, np.: lepiej absorbowanej wiązki lasera Nd:YAG lub ekscymerowego oraz TEA- CO_2 .

1.2. Procesy termiczne

Oddziaływanie termiczne jest skutkiem pochłaniania ciągłej lub impulsowej wiązki laserowej i jej rozpraszania w materiale. W zależności od wartości powierzchniowej gęstości mocy wiązki laserowej, czasu oddziaływania i rodzaju materiału, wytwarza się lokalne stacjonarne lub niestacjonarne pole temperaturowe. Pole to charakteryzuje się ekstremalnie dużą kinetyką nagrzewania rzędu rzędu 10^6 - 10^{12} K/s i ogromnymi gradientami temperatury (10^8 K/s). Takie zjawiska termiczne mogą wywoływać przemiany strukturalne w fazie stałej, doprowadzić materiał do sublimacji, topnienia, gwałtownego parowania i wrzenia, mogą też stymulować określone reakcje chemiczne. Szybkość chłodzenia oraz zestalania się roztopionego materiału jest równie duża (10^7 - 10^9 K/m), jak nagrzewania. W przypadku ciał krystalicznych występuje szybka krystalizacja, co decyduje o zmianie właściwości obszarów poddanych działaniu wiązki laserowej. Wiązka laserowa wywiera również pewne ciśnienie, przyczyniając się do odkształcenia powierzchni obszaru stopionego (ponderomotoryczne oddziaływanie wiązki). W przypadku zaabsorbowania wiązki ciągłej o mocy 1 kW zogniskowanej do obszaru o średnicy 0,2 mm ciśnienie to jest rzędu kilkudziesięciu Pa. Znacznie większe ciśnienie wywierają wiązki impulsowe. Dla zaabsorbowanego 1 milisekundowego impulsu laserowego o energii 20 J zogniskowanego do takiego samego obszaru ciśnienie to wynosi ponad 10^3 Pa. Jeszcze większe ciśnienie wywierają impulsy o krótkim czasie trwania stosowane powszechnie w mikrotechnologiach laserowych. Zogniskowane do obszaru o średnicy 30 μ m nanosekundowe impulsy lasera światłowodowego ($\tau_i = 15$ ns; $E_i = 68$ μ J) wywierają ciśnienie rzędu $2 \cdot 10^4$ Pa.

Wśród technologii wykorzystujących termiczne skutki oddziaływania wiązki laserowej można wyodrębnić procesy z przetopieniem materiału, z przetopieniem i wprowadzaniem obcych domieszek, technologie wykorzystujące wiązkę laserową do syntezy materiału, a także laserowe procesy dzielenia materiałów (cięcie i wytwarzanie otworów) oraz łączenia materiałów (jak spawanie i lutowanie).

W najprostszym przypadku nagrzewanie materiału po zaabsorbowaniu energii wiązki laserowej może być analizowane na podstawie rozwiązania równania przewodnictwa ciepła, które dla kołowej symetrii wiązki oraz dużych wymiarów materiału przyjmuje postać jednowymiarową:

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q_v = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot C_p \cdot T) \quad (1.4)$$

przy uwzględnieniu następujących warunków brzegowych:

I rodzaju – dla nieskończonej odległości od miejsca oddziaływania wiązki

$$T(r, z, t) \Big|_{z, y = \infty} = T_0 = 0$$

II rodzaju – na powierzchni materiału $-k \frac{\partial T}{\partial z} = Aq$

gdzie:

- k – przewodność cieplna,
- T – temperatura,
- q_v – ciepło objętościowe wytworzone w materiale,
- t – czas,
- ρ – gęstość materiału,
- C_p – pojemność cieplna.

Analiza nagrzewania musi uwzględniać rozkład modowy wiązki laserowej, od którego zależy rozkład powierzchniowy mocy:

dla wiązki jednomodowej TEM₀₀

$$\begin{cases} q(r) = q_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \\ q(t) = \begin{cases} q_0 & \text{dla } 0 < t \leq t_i \\ 0 & \text{dla } t > t_i \end{cases} \end{cases} \quad (1.5)$$

dla wiązki wielomodowej TEM_{mn}

$$\begin{cases} q(r) = q_0 \\ q(t) = \begin{cases} q_0 & \text{dla } 0 < t \leq t_i \\ 0 & \text{dla } t > t_i \end{cases} \end{cases} \quad (1.6)$$

Rozwiązanie równania przewodnictwa dla wiązki wielomodowej ma postać:

$$T = \frac{2q_0\sqrt{g}t}{k} \left[\operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{g}t}\right) - \operatorname{ierfc}\left(\frac{\sqrt{z^2 + r_0^2}}{2\sqrt{g}t}\right) \right] \quad (1.7)$$

gdzie:

- g – dyfuzyjność temperaturowa $g = \frac{k}{c_p \rho}$

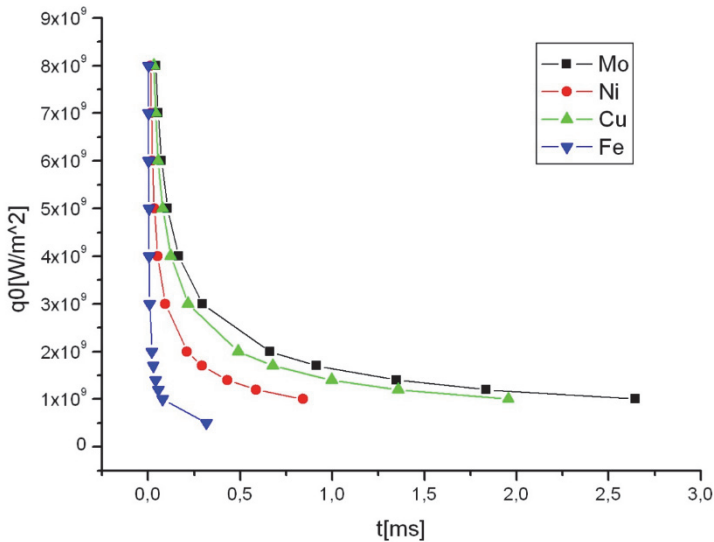
Rozwiązanie pola temperaturowego umożliwia wyznaczenie czasowego rozkładu temperatury na obrabianej powierzchni w centralnym punkcie oddziaływania wiązki laserowej (p. $z = 0$):

$$T = \frac{2q_0\sqrt{g \cdot t}}{\lambda} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{ierfc}\frac{r_0}{2\sqrt{g \cdot t}} \right) \approx \frac{2 \cdot q_0}{\lambda} \sqrt{\frac{g \cdot t}{\pi}} \quad (1.8)$$

Z punktu widzenia różnych wariantów obróbki materiału istotny jest czas osiągnięcia temperatury topnienia w centralnym punkcie oddziaływania wiązki laserowej:

$$t_{top} = \left(\frac{\pi \cdot T_{top}^2 \cdot \lambda^2}{4 \cdot q_0^2 \vartheta^2} \right) \quad (1.9)$$

Skuteczność termicznej obróbki zależy od kinetyki przekazywania ciepła do materiału. Czas, po którym powierzchnia osiąga temperaturę topnienia dla różnych metali i różnych wartości powierzchniowej gęstości mocy (wiązka wielomodowa) przedstawiono na wykresie (rys. 1.5).



Rys. 1.5. Zależność czasu, po którym powierzchnia metalu nagrzewa się do temperatury topnienia

Źródło: opracowanie własne.

Początkowo (do końca lat dziewięćdziesiątych XX w.) pola temperaturowe wywołane oddziaływaniem wiązki laserowej wyznaczano poprzez analityczne rozwiązania równań przewodnictwa ciepła, także z uwzględnieniem temperaturowej zależności właściwości fizyko-cieplnych. Jednym z trudniejszych problemów stanowiła konieczność uwzględnienia ruchomej granicy fazowej w procesach z przetopieniem materiału. Obecnie pola temperaturowe, a także ruch masy oraz parowanie, które występują w nagrzewaniu z przemianą fazową, modelowane są komputerowo z pomocą specjalizowanych środowisk programistycznych, w których obliczenia realizowane są z wykorzystaniem metody elementów skończonych. Poniżej przedstawione są wyniki modelowania pól temperaturowych dla rodzajów oddziaływania wiązki laserowej najczęściej występujących w mikro-technologiach.

1.2.1. Nagrzewanie impulsowe

Modelowanie procesów nagrzewania i topienia przeprowadzono w środowisku COMSOL Multiphysics. W modelowaniu wykorzystano równanie przewodnictwa ciepła:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k \nabla T) = Q \quad (1.10)$$

gdzie:

- ρ – gęstość materiału,
- C_p – ciepło właściwe,
- k – przewodność cieplna,
- T – temperatura.

Energię promieniowania laserowego opisano zależnością:

$$Q = I(t)P(t)ae^{-\left(\frac{x}{r}\right)^2} \quad (1.11)$$

gdzie:

- $I(t)$ – funkcja opisująca przebieg czasowy (kształt) impulsu laserowego,
- $P(t)$ – powierzchniowa gęstość mocy wiązki laserowej,
- a – współczynnik absorpcji promieniowania laserowego,
- r – promień zogniskowanej wiązki laserowej,
- t – czas,
- x – współrzędna.

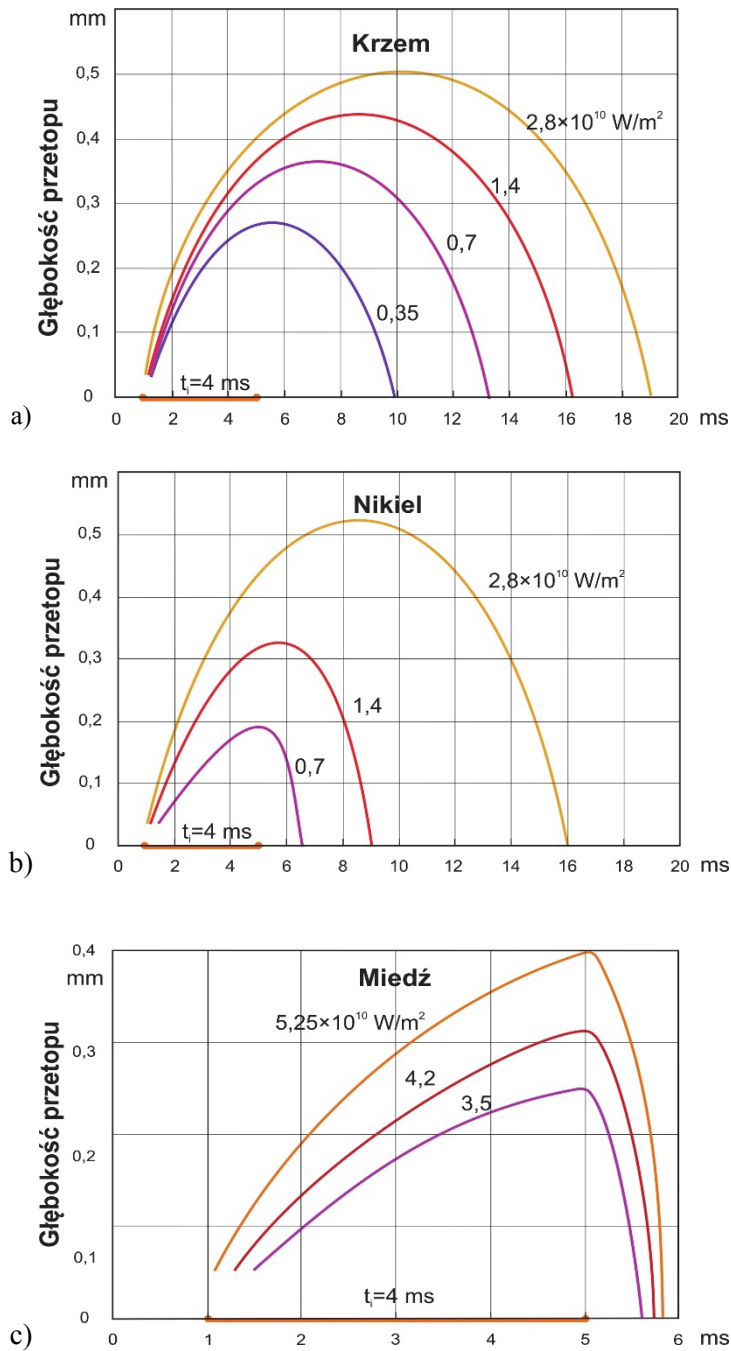
Czas trwania impulsów laserowych określano za pomocą funkcji skokowej. Wymianę ciepła z otoczeniem opisano równaniem:

$$-q_0 = h(T - T_{\text{inf}}) \quad (1.12)$$

gdzie:

- q_0 – strumień ciepła,
- h – współczynnik przejmowania ciepła uwzględniający konwekcję oraz promieniowanie,
- T – temperatura,
- T_{inf} – temperatura w nieskończonej odległości od punktu (w praktyce temperatura otoczenia).

W modelowaniu uwzględniono zależność od temperatury wszystkich parametrów termofizycznych materiału – ciepła właściwego, przewodności cieplnej, gęstości oraz współczynnika absorpcji promieniowania laserowego o danej długości fali.

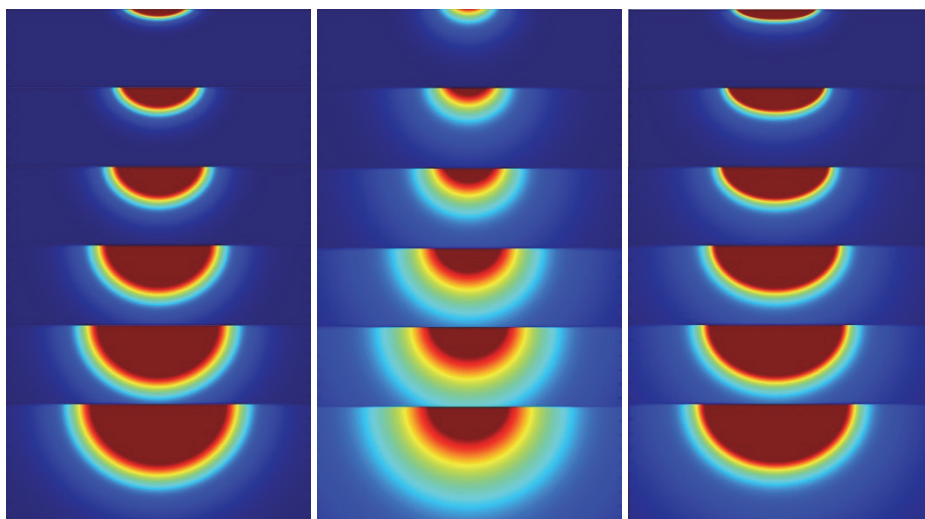


Rys. 1.6. Zmiana głębokości przetopu w czasie i po zakończeniu impulsu laserowego dla różnych wartości powierzchniowej gęstości mocy, czas trwania impulsu 4 ms

Źródło: opracowanie własne.

Wyniki modelowania w postaci wykresów przedstawiających przemieszczanie się granicy przetopu w trakcie trwania impulsu i po jego zakończeniu pokazano na rys. 1.6. Z analizy wykresów wynikają ogólne spostrzeżenia dotyczące dynamiki topnienia materiałów wywołanego oddziaływaniem pojedynczego impulsu laserowego, zgodne z wynikami obliczeń analitycznych [3]. Prędkość topnienia jest największa w początkowej fazie trwania impulsu, a kumulacja ciepła w materiale przedłuża pogłębianie się granicy topnienia po zakończeniu impulsu. Widoczne są duże różnice zarówno odnośnie do głębokości przetopu, jak i jej dynamiki, wynikające z różnych wartości właściwości termofizycznych poszczególnych materiałów.

Wartości współczynnika dyfuzyjności termicznej, który jest miarą szybkości przekazywania ciepła pomiędzy nagrzanym a chłodnym obszarem materiału (odwrotnie przy chłodzeniu), wynoszą dla krzemu, niklu oraz miedzi odpowiednio $8,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $1,18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Kinetyka nagrzewania, nawet tak duża, jak to ma miejsce w przypadku impulsów o czasie trwania rzędu milisekund, znacząco różni się dla omawianych materiałów (rys. 1.6). Czas osiągnięcia temperatury topnienia (w centrum oddziaływania impulsu laserowego) jest bardzo krótki i zależy od powierzchniowej gęstości mocy. W czasie oddziaływania impulsu laserowego zmienia się także kształt wanny przetopu. Analiza rys. 1.7 pokazuje, że w pierwszej fazie nagrzewania szybciej powiększa się średnica obszaru przetopu, a jego geometria zależy od parametrów termofizycznych materiału. W kolejnych fazach trwania impulsu zwiększa się intensywnie głębokość przetopu, wolniej zwiększają się jego poprzeczne wymiary.



Rys. 1.7. Ewolucja kształtu i wielkości wanny przetopu w czasie trwania impulsu laserowego o czasie trwania 4 ms, średnicy plamki 0,3 mm i powierzchniowej gęstości mocy: a) Ni, $q_0 = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$; b) Si, $q_0 = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$; c) Cu - $3,5 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$

Źródło: opracowanie własne.

1.2.2. Nagrzewanie wiązką ruchomą

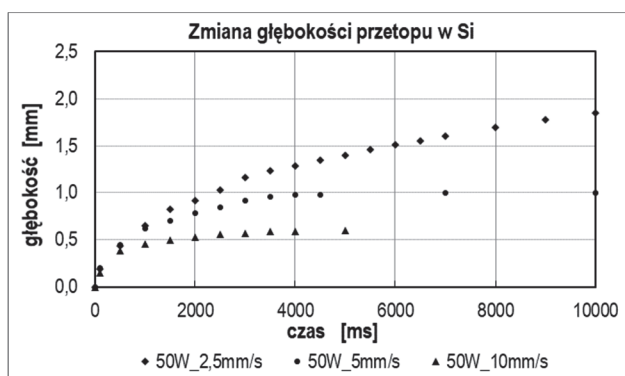
Procesy technologiczne w mikroskali przeprowadza się także przy wykorzystaniu wiązki laserowej ciągłej lub impulsowej przemieszczającej się względem materiału. Dwie metody umożliwiają realizację takiej obróbki: 1) ruch stolika roboczego przy nieruchomej wiązce laserowej; 2) skanowanie wiązki po powierzchni materiału. Przy wykorzystaniu laserów z impulsami nano-, piko- i femtosekundowymi w procesach w skali mikro względny ruch wiązki laserowej zapewnia metoda 2. W procesach w skali nanowymiarowej (impulsy femtosekundowe) przesuw zapewniają ruchome stoliki. Modelowanie procesu nagrzewania i topienia laserową wiązką ciągłą przemieszczającą się względem powierzchni materiału zrealizowano, uwzględniając w zależności (1.11) ruch wiązki w kierunku osi x :

$$Q = I(t)P(t)ae^{-\left(\frac{x-vt}{r}\right)^2} \quad (1.13)$$

gdzie:

v – prędkość ruchu wiązki, pozostałe oznaczenia jak dla (1.11).

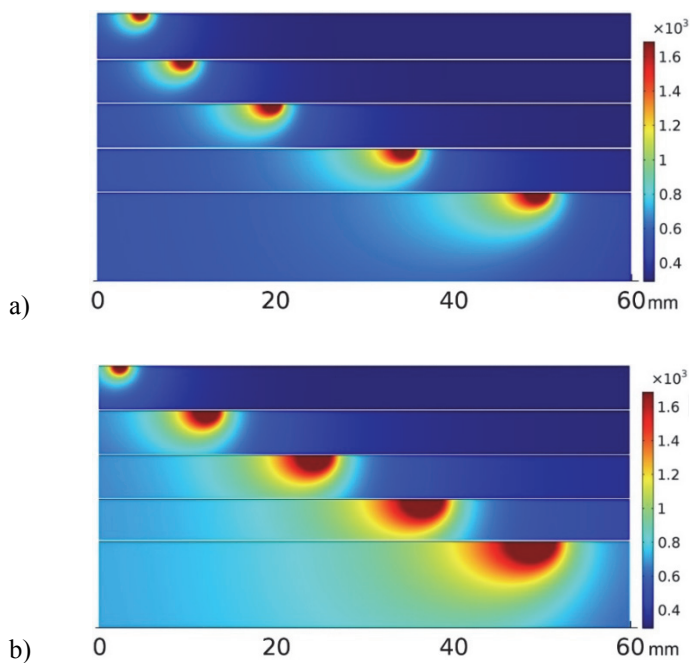
Wyniki modelowania w postaci wykresów zmiany głębokości strefy przetopionej w krzemie dla różnych prędkości wiązki przedstawia rys. 1.8.



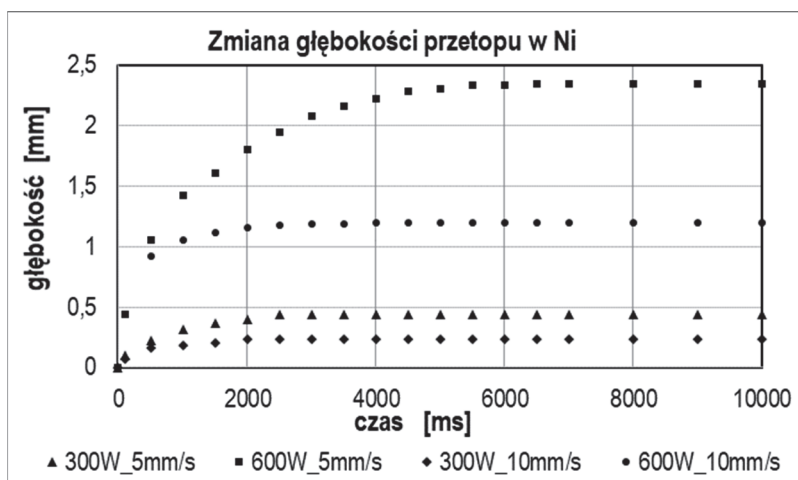
Rys. 1.8. Zmiana głębokości przetopu w krzemie w funkcji czasu dla różnych mocy wiązki i różnych prędkości przesuwu

Źródło: opracowanie własne.

Z zależności przedstawionych na rys. 1.8 oraz rys. 1.9 można wnioskować o wpływie powierzchniowej gęstości mocy na szybkość ustalania się stabilnych warunków topienia materiału wiązką ciągłą. Biorąc pod uwagę prędkość przesuwu wiązki przy założonej gęstości mocy $q_0 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2$ stabilne warunki topnienia ustalają się po przebyciu drogi rzędu kilku mm. Takie zjawisko obserwuje się w praktyce, chociaż dla większej wartości q_0 docelowa głębokość topnienia osiąga stan ustalony znacznie szybciej.

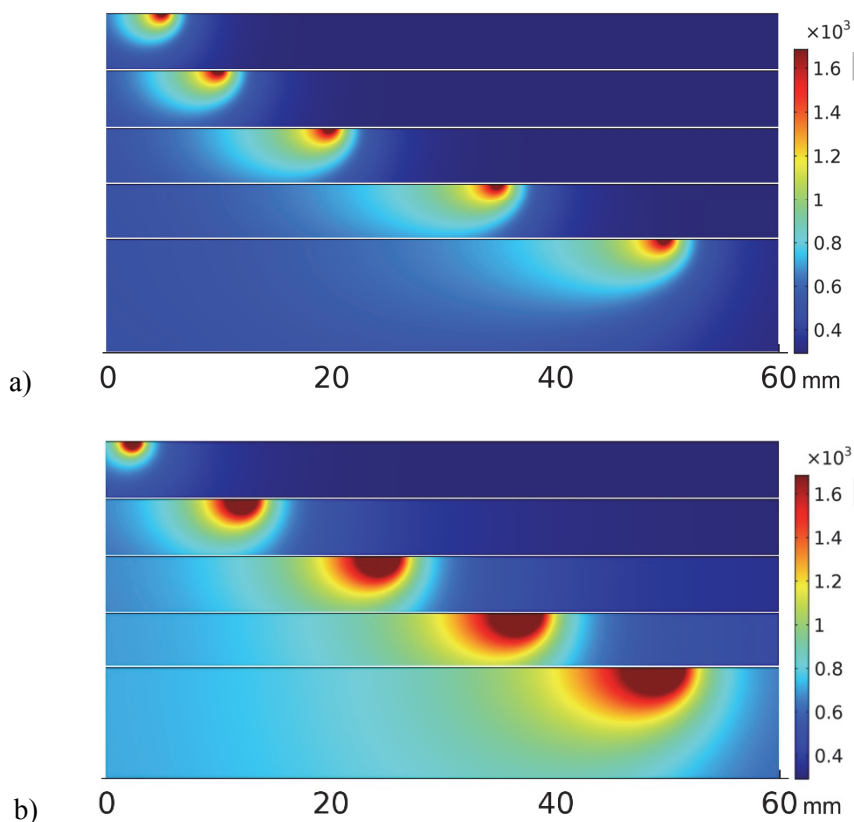


Rys. 1.9. Ewolucja głębokości przetopu w Si, $q_0 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2$, $d_0 = 300 \text{ }\mu\text{m}$ w czasie od rozpoczęcia oddziaływania wiązki laserowej:
a) po 1, 2, 4, 7, 10 s, prędkość $v = 5 \text{ mm/s}$; b) po 1, 5, 10, 15, 20 s, prędkość przesuwu wiązki $v = 2,5 \text{ mm/s}$
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1.10. Zmiana głębokości przetopu w niklu w funkcji czasu dla różnych wartości mocy wiązki i różnych prędkości przesuwu
Źródło: opracowanie własne.

Kształt obszaru przetopionego oraz ewolucję pola temperaturowego pokazano na rys. 1.9. Linie izotermiczne nie są symetryczne, gradienty pola temperaturowego na froncie topnienia (przed postępującą wiązką) są większe niż za wiązką.



Rys. 1.11. Ewolucja głębokości przetopu w Ni, $q_0 = 1,1 \cdot 10^9 \text{ W/m}^2$, $d_0 = 300 \text{ }\mu\text{m}$ w czasie od rozpoczęcia oddziaływania wiązki laserowej: a) po 1, 2, 4, 7, 10 s, prędkość $v = 5 \text{ mm/s}$; b) po 1, 5, 10, 15, 20 s, prędkość przesuwu wiązki $v = 2,5 \text{ mm/s}$

Źródło: opracowanie własne.

Podobne zależności pokazane na rys. 1.10; 1.11 dla niklu uwidaczniają różnice właściwości Ni w porównaniu do Si. Ponad 3-krotnie mniejsza wartość dyfuzyjności temperaturowej Ni w porównaniu do Si sprawia, że stabilne topienie osiąga się w niklu znacznie szybciej.

1.2.3. Transport masy w obszarze przetopionym

Transport masy w przetopionym obszarze powodowany jest przede wszystkim przez dwa zjawiska:

- zmianę gęstości ciekłego materiału pod wpływem temperatury (*konwekcja termograwitacyjna*),

- zależność współczynnika napięcia powierzchniowego od temperatury (*konwekcja termokapilarna albo Marangoniego*).

Z teorii mechaniki płynów wynika [4], że intensywność zjawiska konwekcji termograwitacyjnej charakteryzuje liczba kryterialna Rayleigha Ra :

$$Ra = \frac{c_p \cdot \rho^2 \cdot g \cdot l^3 \cdot \beta \cdot \Delta T}{\mu \cdot \lambda} = Gr \cdot Pr, \quad (1.14)$$

gdzie: c_p – ciepło właściwe, ρ – gęstość płynu, β – termiczny współczynnik rozszerzalności objętościowej, l – wymiar charakterystyczny, ΔT – różnica temperatur będąca siłą napędową konwekcji, μ – lepkość dynamiczna, λ – przewodność cieplna, Gr – liczba kryterialna Grashofa, Pr – liczba kryterialna Prandtla.

Wartości liczb kryterialnych dla wybranych metali w stanie ciekłym zestawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Wartości liczb kryterialnych

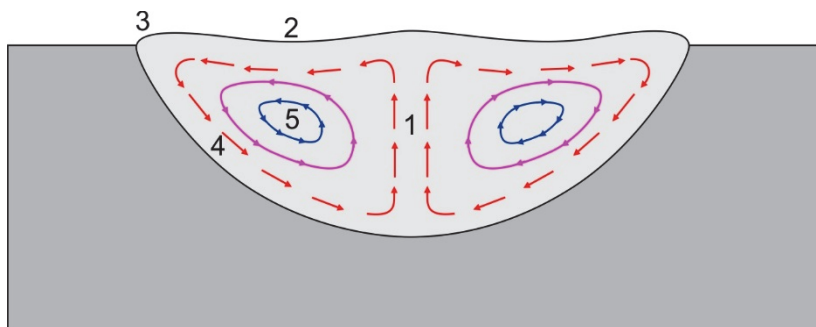
Metal	Liczba Marangoniego	Liczba Prandtla Pr	Liczba Grashofa Gr
Al	2177	0,015	11
Au	675	0,007	36
Cu	180	0,012	13
Ni	1421	0,052	7

Prędkość stopionego metalu u_{Ra} wynikającą z konwekcji termograwitacyjnej osiąganą po czasie Δt , zależnym od charakterystycznego wymiaru l ($\approx 200 \mu\text{m}$) i lepkości kinematycznej metalu ν można wyznaczyć z zależności (1.15):

$$u_{Ra} = \sqrt{\frac{Ra}{Pr}} \frac{\nu}{l}, \quad \Delta t \approx \frac{l^2}{\nu} \quad (1.15)$$

Obliczone wartości czasu rozwinięcia się konwekcji termograwitacyjnej dla ciekłych metali (tab. 1.1) wynoszą zatem od 68÷147 ms, a osiąganę prędkości ruchu cieczy 0,57 mm/s dla Au i oraz 1,7 mm/s dla Cu. Biorąc pod uwagę czas trwania impulsu laserowego równy np. 4 ms można wyznaczyć głębokość mieszania termograwitacyjnego, która wynosi: $h \approx 5 \mu\text{m}$ dla warstwy ciekłego niklu oraz 13,6 μm dla warstwy ciekłej miedzi. Podobne wartości głębokości mieszania termograwitacyjnego można wyznaczyć dla stopów Ni-Au oraz Cu-Al, dla których wartość liczby Rayleigha Ra w pełnym zakresie zmienności zawartości Au oraz Al nie zmienia się więcej niż o 25% [5]. Termograwitacyjna konwekcja mogłaby mieć znaczenie w przypadku wiązki ciągłej skanowanej z małą prędkością rzędu 1 mm/s.

W jeziorzku materiału stopionym w wyniku oddziaływania wiązki laserowej występują zawirowania, które są przede wszystkim efektem konwekcji termokapilarnej (Marangoniego) (rys. 1.12). Zjawisko to wynika z różnych wartości współczynnika napięcia powierzchniowego stopionego materiału w funkcji temperatury. Konwekcja Marangoniego występuje wyraźnie, jeśli liczba kryterialna Marangoniego przekroczy wartość 10 dla małych wartości liczby Prandtla, co ma miejsce w przypadku ciekłych metali (tab.1.1) [4].



Rys. 1.12. Schematyczny obraz konwekcji termokapilarnej w wannie przetopu laserowego: 1. Obszar zastoju, 2. Warstwa graniczna, swobodna, 3. Obszar kąta chłodnego, 4. Obszar graniczny ciec-ciało stałe (nieciągłość lepkości), 5. Rdzeń izotermiczny; (kolory izoterm na rysunku od niebieskiego poprzez fioletowy do czerwonego odpowiadają coraz większej prędkości wirów)

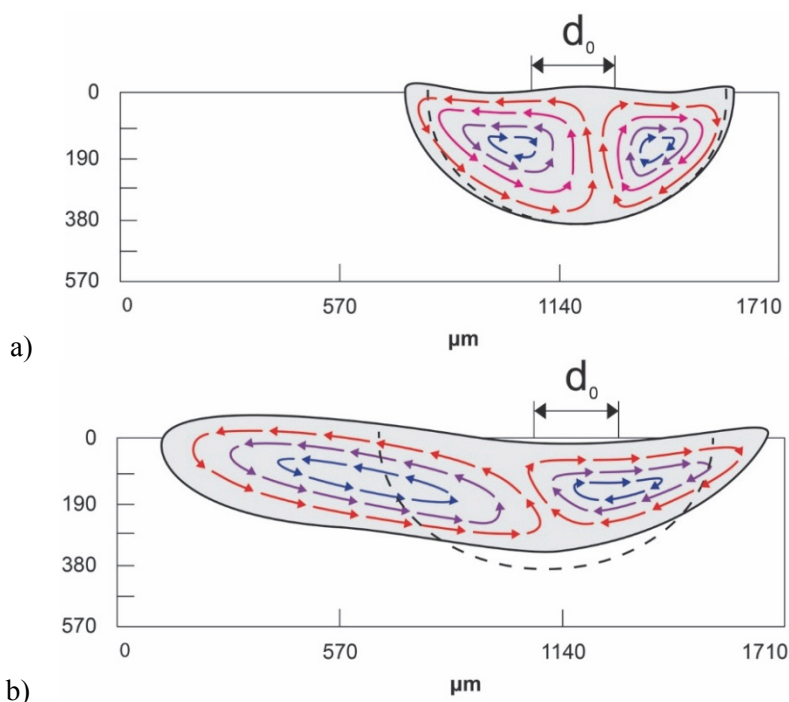
Źródło: [6].

W wierzchniej warstwie wanny przetopu pojawiają się prądy, wywołujące zawirowania o trajektoriach i kierunku pokazanych na rys. 1.12. W przypadku oddziaływania impulsowego składowe radialne wektorów prędkości v_r znacznie przewyższają wartości składowych v_z wzdłuż osi z (v_r są rzędu kilkudziesięciu cm/s, v_z natomiast rzędu kilku cm/s). Prędkości wirów termokapilarnych są rzędu kilkudziesięciu cm/s, co w praktyce oznacza kilkukrotne pełne zawirowanie w trakcie impulsu o czasie trwania 1 ms.

Dodatkową przyczynę ruchu metalu w wannie przetopu stanowi relacja pomiędzy wartościami prędkości prądów konwekcyjnych a prędkością przemieszczania się granicznej powierzchni przetopu. W pierwszym etapie wymiary przetopu zwiększają się szybciej w kierunku radialnym, w dalszych fazach szybciej zwiększa się głębokość przetopu. W pewnym momencie następuje odejście prądu konwekcyjnego od dna przetopu, którego trajektoria zakrzywia się i zamyka.

Jeśli współczynnik temperaturowy napięcia powierzchniowego jest dodatni, co może wystąpić w przypadku dodawania innych pierwiastków, przepływy Marangoniego są skierowane w przeciwnym kierunku niż na rys. 1.12. Na powierzchni ciec płynie w kierunku środka stopionej wanny, a następnie jest przekierowywana w dół. Konwekcja Marangoniego wpływa na przejściowy stan

termiczny przetopu i jego geometrię. W przypadku ujemnej wartości temperaturowego współczynnika napięcia powierzchniowego przyczynia się do zmniejszenia głębokości przetopu, a w przypadku dodatniej jego wartości prowadzi do pogłębienia przetopu. Konwekcja Marangoniego występuje również w przypadku laserowego topienia warstwy wierzchniej przemieszczającą się wiązką ciągłą. Modelowanie takiego procesu polega na rozwiązaniu dwu- lub trójwymiarowego nagrzewania przemieszczającą się wiązką ciągłą. Ponieważ zakłada się znacznie szybszy ruch ciekłego metalu w roztopionej wannie niż prędkość skanowania wiązki, prędkość skanowania wprowadza się jako małe zaburzenie. Obraz konwekcyjnego ruchu ciekłego materiału w procesie topienia ruchomą wiązką laserową pokazano na rys. 1.13.



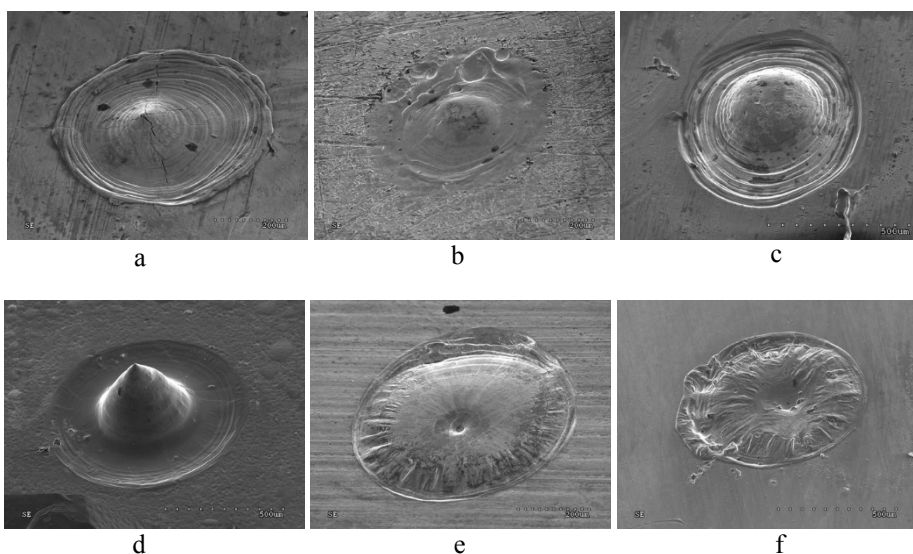
Rys. 1.13. Obraz pola prędkości w przetopie wytworzonym wiązką ciągłą;
a) w aluminium; b) w stali; linią przerywaną zaznaczono geometrię
przetopu bez uwzględnienia konwekcji

Źródło: [6].

Podobnie jak w przypadku topienia impulsowego w wannie przetopu widoczne są dwa centra wirów konwekcyjnych, jednakże są niesymetryczne z uwagi na przemieszczanie się wiązki. Dla metali o odmiennych właściwościach termofizycznych konwekcja w różnym stopniu powoduje wydłużenie wanny przetopu (rys. 1.13). Obliczone [6] maksymalne wartości prędkości w przetopie wynoszą dla Al ≈ 60 cm/s, dla stali 80 cm/s, przy prędkości skanowania 6 mm/s.

1.2.4. Geometria obszaru przetopionego

Materiały, występujące w laserowych procesach mikrotechnologicznych, mają zazwyczaj postać folii, cienkich drutów, warstw wierzchnich materiałów masywnych lub warstw cienkich osadzonych na różnych podłożach. W przypadku oddziaływania pojedynczych impulsów obszary przetopione mają objętość rzędu $10^{-3} \div 10^{-1} \text{ mm}^3$ ($10^{-12} \div 10^{-10} \text{ m}^3$), warstwy osiągają grubość $10^{-2} \div n \cdot 10^{-1} \text{ mm}$. Jak wynika m.in. z modelowania procesów nagrzewania i topnienia w tak małym obszarze występują gradienty temperatury rzędu $10^5 \div 10^6 \text{ K/m}$, kinetyka nagrzewania i chłodzenia osiąga wartości 10^7 K/s , a konwekcyjna prędkość roztopionego materiału wynosi nawet $10^3 \text{ } \mu\text{m/ms}$ (1 m/s). W tych warunkach oddziaływanie wiązki laserowej wywołujące przetopienie i szybkie zestalenie kształtuje powierzchnię zewnętrzną materiału o takiej formie wyjściowej oraz jego strukturę.



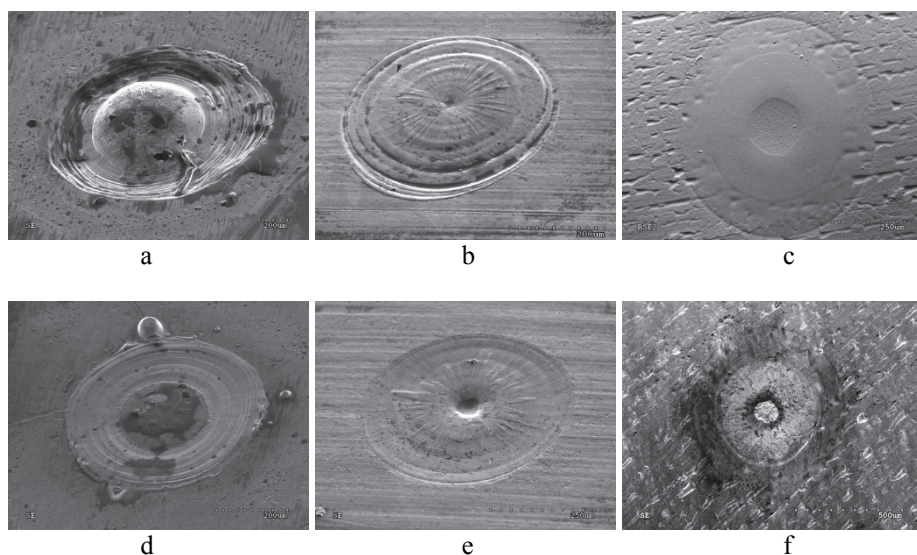
Rys. 1.14. Kształt powierzchni obszaru przetopionego pojedynczym impulsem lasera Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) o czasie trwania 4 ms w materiałach o grubości kilkakrotnie większej od głębokości przetopu: a) wolfram, b) srebro, c) nikiel, d) krzem, e) miedź, f) aluminium

Źródło: opracowanie własne.

Jak pokazano wcześniej, gradienty sił napięcia powierzchniowego wywołują cyrkulacje roztopionego materiału i deformacje powierzchni swobodnej przetopu. Z chwilą zakończenia oddziaływania impulsu laserowego (lub z pewnym opóźnieniem), gradient temperatury zmienia kierunek i rozpoczyna się proces chłodzenia, a siły napięcia powierzchniowego w trakcie krzepnięcia oraz proces krystalizacji kształtują ostateczną geometrię powierzchni. Pełne rozwiązanie analityczne tego procesu jest niezwykle trudne, ponieważ zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego mają charakter nieliniowy, zmieniają się ponadto w funkcji zawartości elementów stopowych, a procesy krystalizacji mają różny charakter

w zależności od szybkości chłodzenia. Obserwuje się zróżnicowanie kształtu powierzchni pojedynczego przetopu wytworzonego impulsem laserowym milisekundowym w różnych materiałach (rys. 1.14), jednakże kilka spostrzeżeń ma charakter ogólny. W centrum oddziaływania wiązki laserowej występuje wyniesienie bądź zagłębienie. Bliżej krawędzi obszaru pojawia się jedno lub kilka zafalowań o różnej amplitudzie. Mikroobrobka powierzchni impulsową wiązką skanowaną z częściowym pokrywaniem się pojedynczych impulsów jest konsekwencją obrazu powierzchni będącej skutkiem oddziaływania pojedynczego impulsu.

W przypadku procesu, w którym dochodzi do topnienia cienkiej folii, istotny jest kształt powierzchni górnej i dolnej przetopu, co ilustruje rys. 1.15. Szczególnym przypadkiem jest laserowe topnienie metalicznych folii amorficznych, prowadzące do dewitryfikacji i powstania obszarów krystalicznych o różnym składzie.



Rys. 1.15. Obrazy powierzchni górnej (a, b) i dolnej (d, e) przetopów wytworzonych pojedynczym impulsem laserowym w foliach: a, d) folia Ni, grubość 200 μm ; b, e) folia Cu grubość 200 μm ; c) przetop w folii amorficznej $\text{Fe}_{81.5}\text{Si}_5\text{B}_{13.5}$, grubość 25 μm ; d) przetop w folii amorficznej $\text{Co}_{74.3}\text{Fe}_3\text{Si}_{4.6}\text{Mn}_{2.2}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}$, grubość 25 μm

Źródło: opracowanie własne.

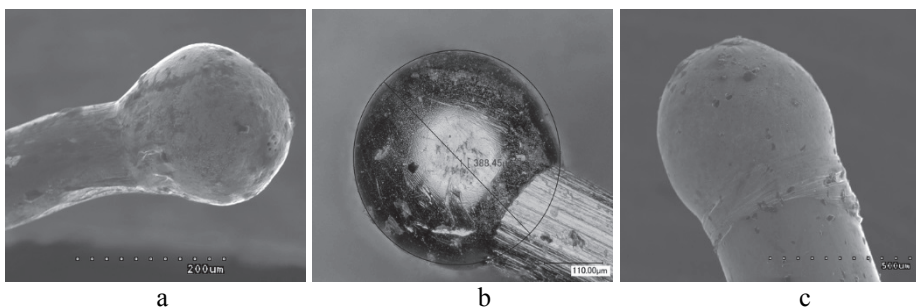
Szczególnym i ważnym przypadkiem materiału poddawanego laserowemu przetopieniu są cienkie druty. Z pewnym przybliżeniem odpowiada temu także topnienie krawędzi cienkiej folii. Topnienie końca materiału w kształcie walca i tworzenie kulki na końcu drutu Au ($\phi = 25 \mu\text{m}$) występuje w innych mikrotechnologiach w elektronice, np. w wytwarzaniu wewnętrznych połączeń drutowych w układach scalonych metodą termokompresji. Tworzenie kulki realizowane jest wtedy przy wykorzystaniu mikropalnika gazowego lub wyładowania elektrycznego. Złożone obliczenia analityczne tego problemu przedstawiono w [7, 8]. Modelowanie komputerowe w środowisku COMSOL pozwoliło zaobserwować ewolucję

kształtu kulki tworzącej się na końcu drutu przy oddziaływaniu impulsu laserowego prostopadle do powierzchni jego przekroju [9]. W przeprowadzonych obliczeniach uwzględniono deformację siatki dla kolejnych cykli obliczeniowych (moduł Moving Mesh) w związku z postępującą zmianą kształtu obszaru stopionego w wyniku działania napięcia powierzchniowego oraz grawitacji. Ruchomą granicę fazową i ciepło topnienia uwzględniono poprzez zmianę lepkości materiału i skokową zmianę ciepła właściwego opisaną funkcją Heaviside'a. Zmianę kształtu obszaru stopionego drutu pokazano na rys. 1.16, a na rys. 1.17 kulki stopione na końcu drutu.



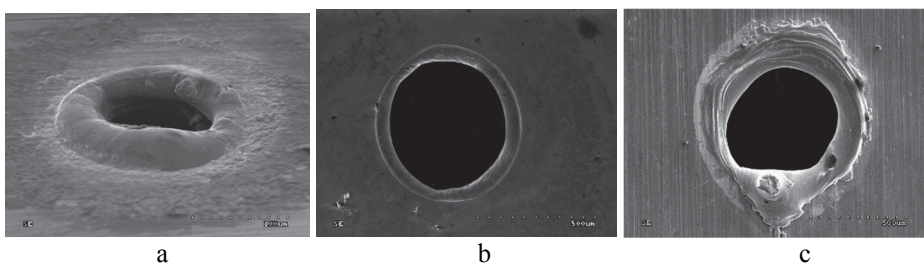
Rys. 1.16. Tworzenie się kulki na końcu drutu Ni o średnicy 0,2 mm podczas oddziaływania impulsu laserowego prostopadle do jego przekroju po czasie 1, 2, 4 ms od początku impulsu laserowego

Źródło: opracowanie własne, [9].



Rys. 1.17. Kulka stopiona na końcu drutu pojedynczym impulsem laserowym; a) stop FeNi; b) srebro; c) nikiel

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1.18. Otwory wytworzone milisekundowym impulsem w cienkich foliach: a) folia Ag, grubość 80 μm; b) folia Cu, grubość 100 μm; c) folia z kowaru, grubość 150 μm

Źródło: opracowanie własne.

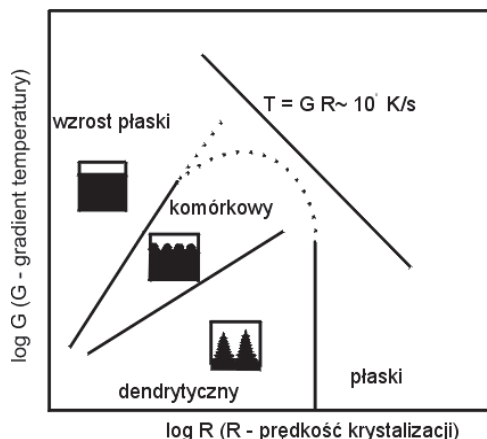
Napięcie powierzchniowe decyduje o zachowaniu się materiału stopionego w wytwarzaniu otworów w cienkich foliach metalicznych laserowymi impulsami milisekundowymi (rys. 1.18). Niezależnie od energii impulsu laserowego wokół otworu pozostaje toroidalne nadtopienie materiału.

1.2.5. Struktura obszaru przetopionego

Laserowemu przetapianiu materiałów towarzyszą trzy zasadnicze procesy [10]:

- utworzenie lokalnego pola temperatury z bardzo dużymi gradientami, prowadzące do powstania i ruchu granicy fazowej ciec-ciało stałe;
- bardzo szybkie chłodzenie po zakończeniu oddziaływania laserowego;
- szybka krystalizacja przetopu, przeradzająca się niekiedy w krzepnięcie amorficzne.

Podczas oddziaływania impulsowego powstaje niestacjonarne pole temperatury osiowo-symetryczne lub odpowiadające oddziaływaniu powierzchniowego źródła o kształcie zbliżonym do prostokąta, w zależności od rodzaju układu ogniskującego (optyka sferyczna lub cylindryczna). W procesach wykorzystujących skanującą wiązkę ciągłą mamy do czynienia z ruchomym, niesymetrycznym polem temperatury (p. 1.2.2). Struktura warstwy wierzchniej i właściwości przetopionego obszaru zależą w głównej mierze od szybkości chłodzenia $V_{\text{chłodz}}$, gradientu temperatury $G = \delta T / \delta r$ oraz kinetyki zarodkowania i prędkości wzrostu kryształów V_{kryst} , powiązanych zależnością $V_{\text{chłodz}} = G \cdot V_{\text{kryst}}$.



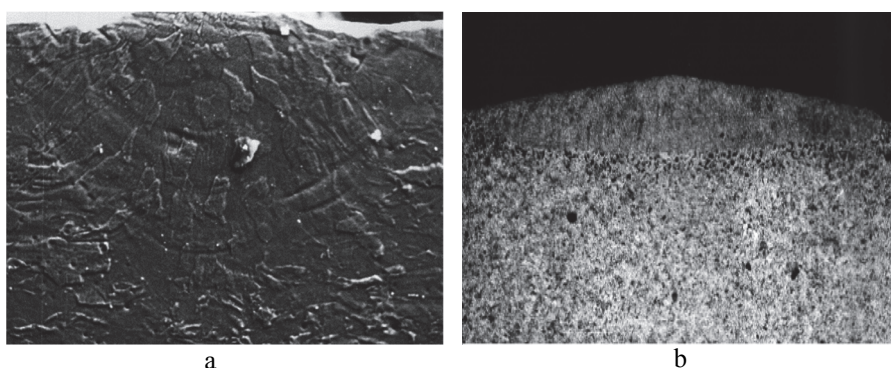
Rys. 1.19. Schematyczna zależność pomiędzy prędkością krystalizacji i gradientem temperatury
Źródło: [11].

Dla małych wartości G/V_{kryst} występuje wzrost z płaskim frontem, dla większych wzrost komórkowy, dla jeszcze większych dendrytyczny. Stała wartość iloczynu $G \cdot V_{\text{kryst}}$ wyznacza prędkość chłodzenia. Przyjmuje się, że przy prędkości większej od 10^6 K/s zachodzi krzepnięcie amorficzne [11]. Dla rzeczywistych warunków morfologia krzepnięcia zależy od przechłodzenia stężeniowego, które wystąpi dla małych wartości G/V_{kryst} , zgodnie z zależnością:

$$\frac{G}{V_{kryst}} \leq \frac{m_L C_S^* (1-k)}{k D_L} \quad (1.16)$$

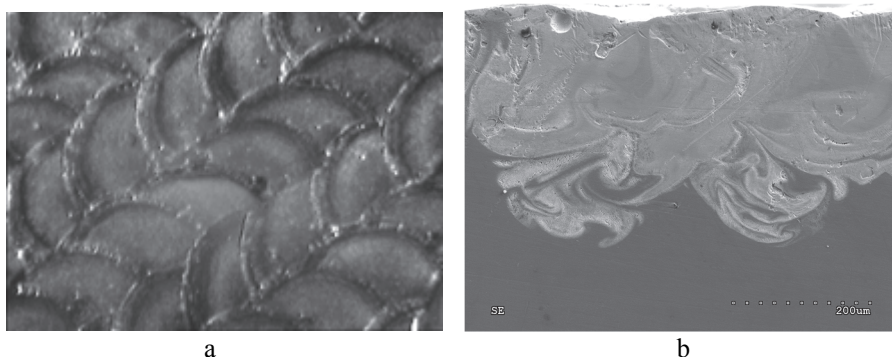
gdzie: m_L – nachylenie linii likwidus na wykresie równowagi fazowej, C_S^* – skład likwidus w równowadze ze składem solidus, D_L – stała dyfuzji, k – współczynnik rozdziału, zdefiniowany jako stosunek koncentracji metalu rozpuszczonego w fazie stałej do koncentracji tego metalu w ciekłym stopie tuż za granicą ciała stałe-ciecz.

Podczas **krzepnięcia szybkiego** (prędkość wzrostu faz $v_s > 0.01$ m/s), które jest charakterystyczne dla procesów wywołanych oddziaływaniem wiązki laserowej, prędkość dyfuzji przez granicę ciało stałe-ciecz może być mniejsza od prędkości krzepnięcia, a atomy rozpuszczone pozostają „uwięzione” w zestalonym roztworze i wtedy ich stężenie jest większe od równowagowego.



Rys. 1.20. Krystalizacja w przetopach wytworzonych pojedynczym impulsem laserowym: a – układ ziaren w strefie przetopu (Ni), ogniskowanie optyką sferyczną; b – układ ziaren w strefie przetopu (stal), ogniskowanie optyką cylindryczną

Źródło: opracowanie własne, [10].



Rys. 1.21. Wpływ pokrywania się obszarów oddziaływania oraz konwekcji termokapilarnej na właściwości warstw niklu stopowanych złotem, laser impulsowy Nd:YAG: a – obraz powierzchni; b – wirowo-fałdowa morfologia warstwy stopowanej

Źródło: opracowanie własne.

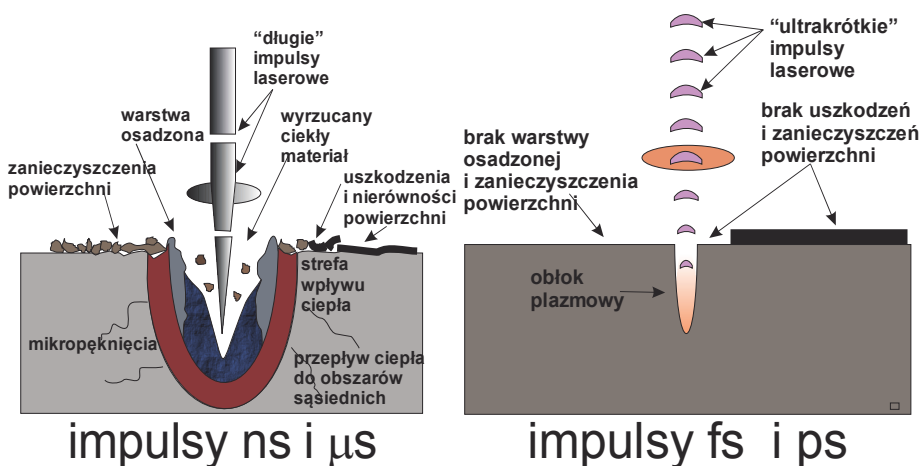
Znaczący wpływ na morfologię struktury i skład warstwy wywiera sposób pokrywania się poszczególnych ścieżek w przypadku ruchomej wiązki laserowej o działaniu ciągłym lub obszarów oddziaływania wiązki impulsowej (rys. 1.21a). Konwekcja termokapilarna przyczynia się do wymieszania składników i homogenizacji struktury (rys. 1.21b). Badając procesy stopowania warstwy wierzchniej różnych metali laserem impulsowym, autor stwierdził w kilku przypadkach występowanie granicznej wartości koncentracji domieszki, powyżej której w warstwie pojawia się konwekcja Marangoniego: Ni-Au; Mo-Au; Cu-Al; Cu-Au [10].

1.3. Ablacja

Ablacją nazywa się proces polegający na usuwaniu cząstek i atomów z warstwy wierzchniej materiału wskutek zaabsorbowania fotonów promieniowania laserowego powodującego zrywanie wiązań lub ich osłabienie. Proces ablacji jest podstawą wielu mikrotechnologicznych zastosowań laserów. Zjawisko ablacji zachodzi odmiennie dla impulsów o czasie trwania większym umownie od 10 ps, zatem także nanosekundowych, inaczej natomiast przy oddziaływaniu impulsów o czasie trwania mniejszym od 1 ps, czyli także femtosekundowych. Przedział ten jest uwarunkowany czasem ustalania się równowagi termodynamicznej elektronów i siatki krystalicznej. W przypadku impulsów pikosekundowych i nanosekundowych mechanizm ablacji jest w przeważającym stopniu termiczny. Usuwanie materiału zachodzi poprzez gwałtowne nagrzanie w wyniku przewodnictwa ciepła, przy zachowaniu tej samej temperatury siatki krystalicznej i elektronów, wyparowaniu i powstającej fali uderzeniowej generowanej w tzw. warstwie Knudsen na granicy fazy ciekłej i gazowej. Po przekroczeniu temperatury parowania bądź w przypadku silnego wzbudzenia i jonizacji, występuje zjawisko odrywania się cząstek od powierzchni materiału poddawanego działaniu promieniowania laserowego, które może mieć charakter parowania bądź sublimacji. Cząstki materiału usuniętego przez impulsy o dostatecznej wartości energii tworzą zjonizowaną plazmę, która może absorbować promieniowanie, ekranować je, kolimować bądź świecić i przez to oddziaływać na powierzchnię materiału. Zjawiskom tym towarzyszy powstanie fali uderzeniowej, również wykorzystywanej w praktyce do utwardzania powierzchni materiałów. Ablacja wywołana impulsami ultrakrótkimi przebiega inaczej w dielektrykach, metalach i półprzewodnikach, co bezpośrednio jest związane z ich różną strukturą pasmową. W przypadku dielektryków pozbawionych wolnych elektronów intensywne pole elektryczne wytwarzane przez fotony wzbudza elektrony z pasma walencyjnego. Może także zachodzić absorpcja wielofotonowa, która polega na zabsorbowaniu przez elektron energii dwu, a nawet trzech fotonów, co łącznie jest wystarczające do przejścia do pasma przewodnictwa. Dalsza jonizacja zachodzi w wyniku zderzenia elektronów o wysokiej energii z atomami macierzystymi. Wynikiem tych procesów jest powstanie wielowartościowych jonów, które są wyrzucane przez siły kulombowskie. Zjawisko to nazywa się eksplozją kulombowską. Ultraszybka ablacja laserowa półprzewodników jest podobna do ablacji metali, ale jest zależna od czasu trwania impulsu. W metalach natomiast może zachodzić w wyniku działania wielu

mechanizmów. Przy gęstości energii nieprzewodzącej do powstania plazmy usuwanie materiału zachodzi poprzez mechaniczną spalację, czyli wyrzucanie fragmentów materiału, spowodowane przez fale ciśnienia przekraczające wytrzymałość na rozciąganie. Do ablacji przyczynia się także homogeniczne lub heterogeniczne topnienie. Przy bardzo dużych wartościach fluencji dochodzi do eksplozji fazowej.

Kryterium oceny procesu ablacji w mikrotechnologiach materiałowych obejmuje spełnienie dwu wymagań: szybkości usuwania materiału oraz stanu powierzchni po zakończeniu procesu. Jakość powierzchni, dokładność odwzorowania i czystość są powiązane z czasem trwania impulsów, co obrazowo przedstawiono na rys. 1.22.



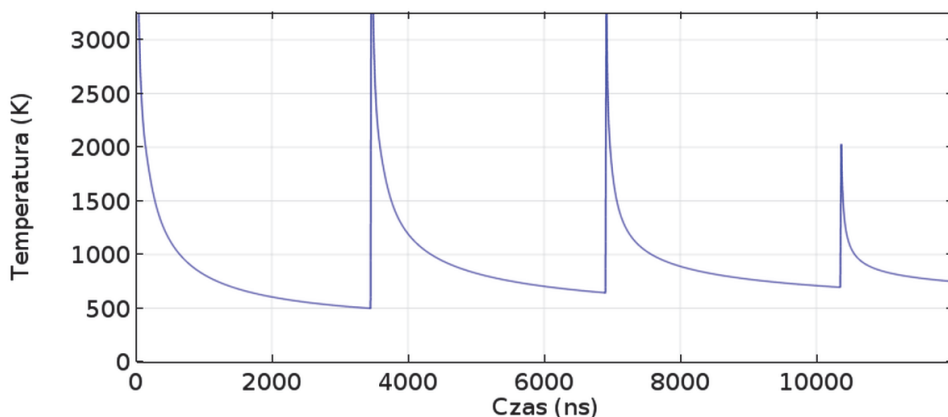
Rys. 1.22. Jakość ablacji dla różnego czasu trwania impulsów

Źródło: [12].

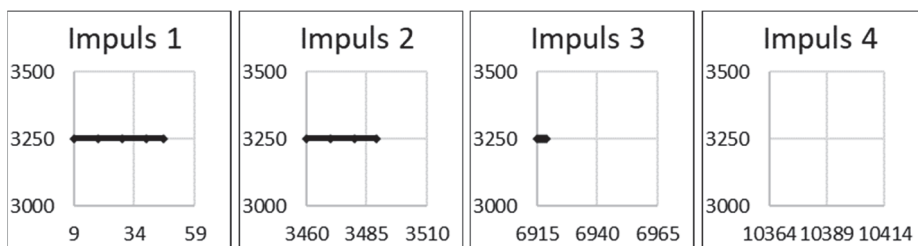
Proces ablacji modelowany jest z wykorzystaniem metody fizyki ośrodka ciągłego, dynamiki molekularnej lub modeli termicznych. Ta ostatnia metoda, pomimo nie uwzględniania pewnych zjawisk w mechanizmie ablacji, jest uważana za skuteczne narzędzie modelowania procesów ablacyjnych [13-16]. Uzyskane przez autora wyniki modelowania ablacji ceramiki Al_2O_3 oraz krzemu impulsami nanosekundowymi przedstawiono na rys. 1.23 do 1.26. Przy zadanej prędkości skanowania i częstotliwości powtarzania impulsów każdy punkt powierzchni podlegał oddziaływaniu pięciu impulsów, przesuniętych w czasie skanowania wiązki. Skutki oddziaływania kolejnych impulsów na dany punkt powierzchni wynikają z gaussowskiego rozkładu mocy w wiązce. Wyniki modelowania pokazują zatem czas, w którym dany impuls spowodował nagrzanie powyżej temperatury wrzenia, co przyjęto za równoznaczne z zaistnieniem ablacji (rys. 1.23, 1.24 oraz 1.25).

Do analizy przyjęto, że czas ablacji jest równoznaczny z okresem, w którym temperatura powierzchni jest większa od temperatury wrzenia. Występują wyraźne różnice w czasie ablacji w punkcie (0,0) i punkcie przesuniętym o $10\ \mu\text{m}$ w kierunku skanowania (rys. 1.23b oraz d). W punkcie (0,0) pierwszy impuls

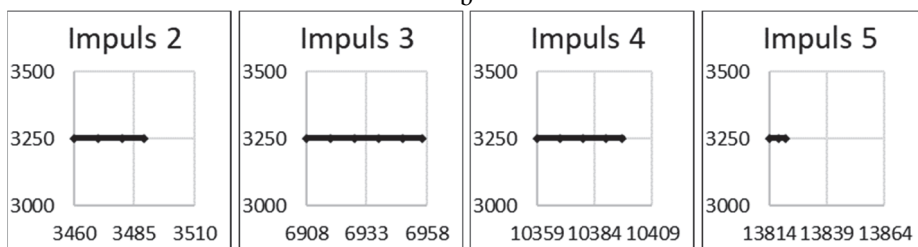
doprowadził do ablacji, czwarty już nie, natomiast w p. (0;0,01) skuteczny okazał się dopiero drugi impuls, znaczenie miał także impuls czwarty i piąty.



a



b



c

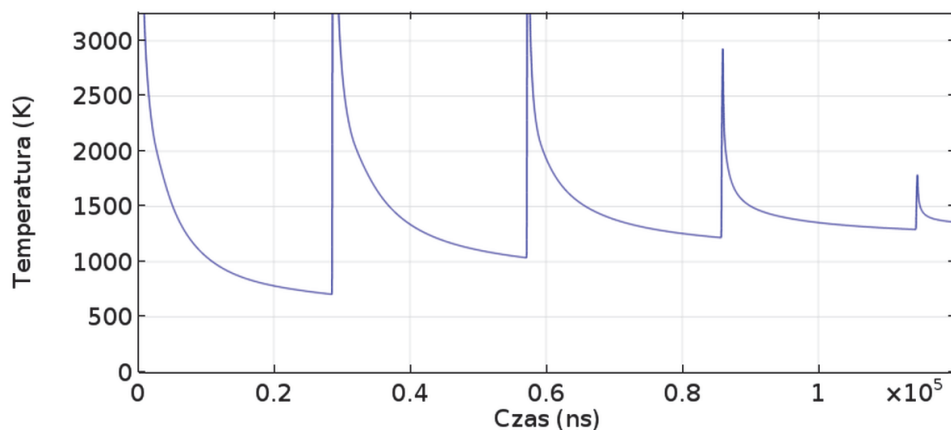
Rys. 1.23. Ablacja ceramiki alundowej impulsami lasera światłowodowego, $\lambda = 1062 \text{ nm}$, $t_i = 15 \text{ ns}$, $E_i = 34 \text{ }\mu\text{J}$, $f_p = 290 \text{ kHz}$, $v_{\text{skan}} = 3000 \text{ mm/s}$: a) zmiana temperatury powierzchni pod wpływem kolejnych impulsów padających na punkt (0,0); b) czas ablacji pod wpływem kolejnych impulsów, punkt (0;0); c) czas ablacji pod wpływem kolejnych impulsów, punkt (0;0,01)

Źródło: opracowanie własne.

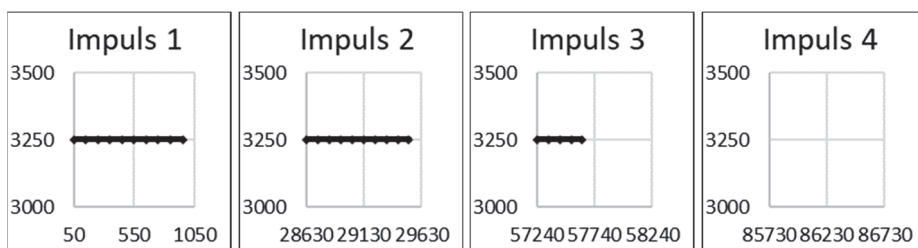
Nie wszystkie spostrzeżenia dla przypadku ablacji impulsami o $t_i = 15 \text{ ns}$ znajdują potwierdzenie dla ablacji impulsami o $t_i = 220 \text{ ns}$ (rys. 1.24). Już pierwszy impuls o $t_i = 220 \text{ ns}$ trwa dostatecznie długo, by doprowadzić do ablacji w p. (0;0).

Występują podobne ilościowe różnice pomiędzy okresem ablacji w punkcie (0,0) i punkcie przesuniętym o 10 μm w kierunku skanowania.

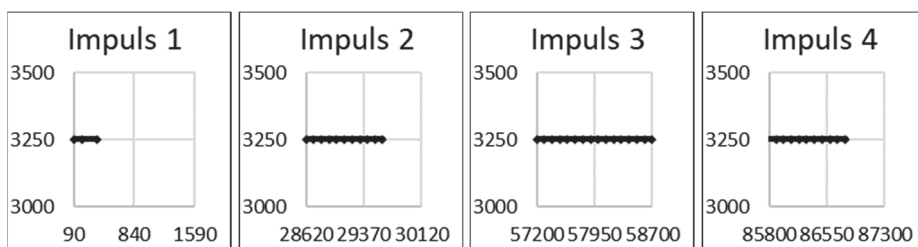
Ablacja krzemu impulsami o $t_i = 15$ ns (rys. 1.25) przebiega podobnie jak w przypadku ceramiki alundowej. Różnice dotyczą bezwzględnych wartości czasu ablacji powodowanych kolejnymi impulsami padającymi na ten sam punkt, znacznie dłuższe w przypadku krzemu.



a



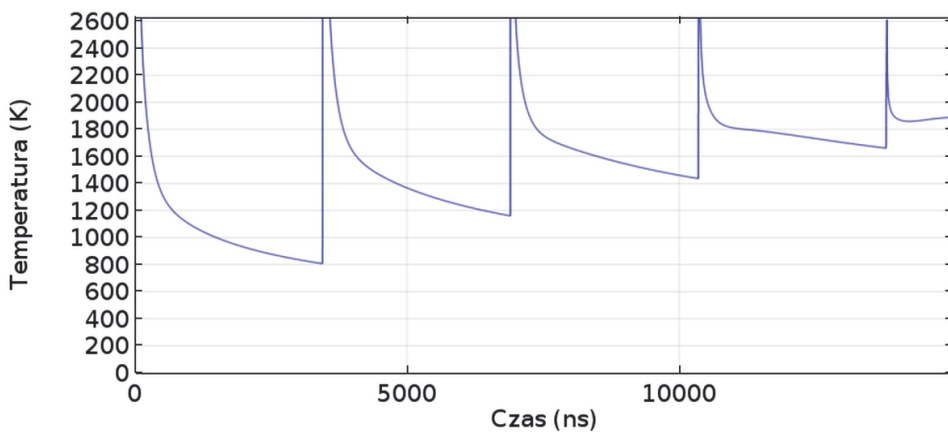
b



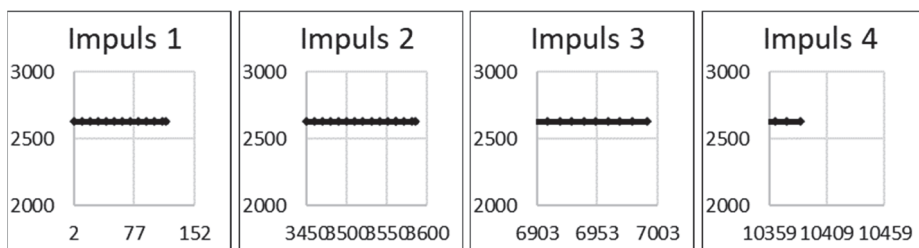
c

Rys. 1.24. Ablacja ceramiki alundowej impulsami lasera światłowodowego, $\lambda = 1062$ nm, $t_i = 220$ ns, $E_i = 285$ μJ , $f_p = 35$ kHz, $v_{\text{skan}} = 200$ mm/s: a) zmiana temperatury powierzchni pod wpływem kolejnych impulsów padających na punkt (0,0); b) czas ablacji pod wpływem kolejnych impulsów, punkt (0;0); c) czas ablacji pod wpływem kolejnych impulsów, punkt (0;0,01)

Źródło: opracowanie własne.



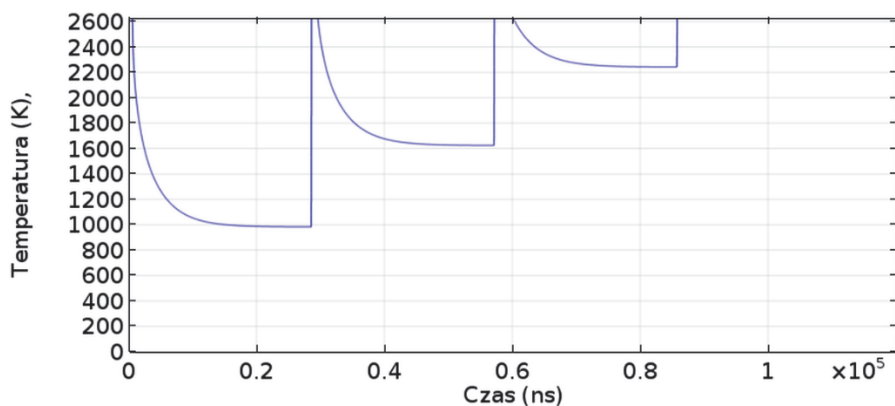
a



b

Rys. 1.25. Ablacja krzemu impulsami lasera światłowodowego, $\lambda = 1062$ nm, $t_i = 15$ ns, $E_i = 17$ μ J, $f_p = 290$ kHz, $v_{\text{skan}} = 3000$ mm/s: a) zmiana temperatury powierzchni pod wpływem kolejnych impulsów padających na punkt (0,0); b) czas ablacji pod wpływem kolejnych impulsów, punkt (0,0)

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1.26. Ablacja krzemu impulsami lasera światłowodowego, $\lambda = 1062$ nm, $t_i = 220$ ns, $E_i = 285$ μ J, $f_p = 35$ kHz, $v_{\text{skan}} = 200$ mm/s: a) zmiana temperatury powierzchni pod wpływem kolejnych impulsów padających na punkt (0,0)

Źródło: opracowanie własne.

Ablacyjne oddziaływanie na krzem impulsami o czasie trwania 220 ns powoduje po kilku impulsach ciągłe wrzenie, co może być przyczyną zapalania się plazmy (rys. 1.26). Taki skutek oddziaływania impulsów o $t_i = 220$ ns jest związany z silnym wzrostem absorpcji krzemu w funkcji temperatury [17].

Obraz jakości ablacji impulsami femtosekundowymi przedstawiony na rys. 1.22 jest wyidealizowany. W badaniach eksperymentalnych z wykorzystaniem impulsów femtosekundowych odnajduje się cząstki zestalonej fazy ciekłej i zanieczyszczeń. W bardzo bogatej literaturze dotyczącej ablacji różnych materiałów impulsami od nanosekundowych do femtosekundowych określana jest tzw. progowa wartość gęstości energii (fluencji), powyżej której zachodzi ablacja. Zdaniem autora jest to ważny parametr z punktu widzenia zachowania się określonych materiałów poddanych oddziaływaniu ablacyjnemu, jednakże jego wartość odpowiada danym warunkom procesu. Zarówno w obliczeniach, jak i pracach doświadczalnych, konieczne jest uwzględnienie oddziaływania ciągu impulsów, gdyż w takim przypadku obserwuje się znacznie mniejszą wartość progu ablacyjnego [18-20]. Zjawisko, które towarzyszy takiemu procesowi, nazywa się efektem inkubacji lub efektem wielu impulsów. Mechanizm, który powoduje inkubację, tłumaczony jest przez dwa czynniki. Pierwszy impuls jest silnie absorbowany przez defekty struktury i może powodować powstanie nowych defektów oraz deformację powierzchni, zatem absorpcja kolejnych impulsów wzmacnia się [18]. Z drugiej strony wzmocniona ablacja w przypadku wielu impulsów jest wynikiem zwiększonego sprzężenia energetycznego od kolejnych impulsów. Wyniki badań autora również wykazały, że czas trwania impulsów nie jest jedynym kryterium wyboru dla osiągnięcia dobrych wyników mikroobróbki ablacyjnej w przypadku krzemu [21].

1.4. Laserowe systemy mikrotechnologiczne

Laserowe systemy technologiczne przeznaczone do procesów w mikroskali zawierają następujące podstawowe elementy i układy:

- źródło promieniowania, czyli laser,
- system transmisji i kształtowania wiązki, w skład którego wchodzi:
 - kolimator,
 - tor transmisji,
 - układ ogniskowania lub kształtowania profilu poprzecznego,
- system pozycjonowania wiązki,
- system skanowania wiązki i (lub) system przemieszczania się materiału

Lasery

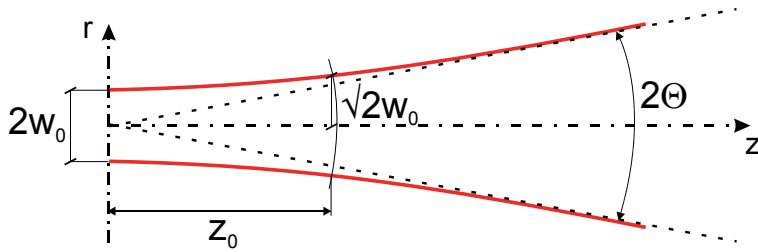
Obszerna i powszechnie dostępna literatura uzasadnia pominięcie opisu budowy i działania laserów. W tabeli 1.1 zamieszczono charakterystykę najważniejszych laserów wykorzystywanych w procesach mikrotechnologicznych. Podane wartości liczbowe odpowiadają parametrom stosowanym w praktyce w technologiach w skali mikro, a nie maksymalnie osiąganym przez dostępne na rynku urządzenia laserowe.

Tabela 1.2. Charakterystyka laserów stosowanych w procesach mikrotechnologicznych

Rodzaj lasera i długość fali [nm]		Czas trwania impulsu	Praca ciągła (cw) lub impulsowa (imp)	Moc wiązki [W]	Energia impulsu max.	Częstotliwość powtarzania impulsów
Ti:Al ₂ O ₃ 660 – 1180		20 – 100 fs	imp		do 50 mJ	10 Hz (20 fs)
		60 fs	imp		0,3 mJ	1 kHz
Światłowodowy 785; 1560		<150 fs	imp	150 mW		80 MHz
Światłowodowy 1030		800 fs	imp	1 mW		20 MHz
Światłowodowy 515		400-600 fs	imp		10 μJ	2 MHz
Światłowodowy 1030-1064		2-3 ps	imp	50 W		2 MHz
		do 10ps	imp	10 mW		20 MHz
DPSS YAG 1064/ 532/ 355		do 10ps	imp	100W (1064 nm)		
Światłowodowy 355		2 ns	imp	30 W	50 μJ	0,5 MHz
Ekscymerowy	193	10 – 20 ns	imp	30 W	250 mJ	do 200 Hz do 1 kHz (20 mJ)
	248			100 W	600 mJ	
	308			50 W	600 mJ	
	351			50 W	350 mJ	
Światłowodowy 1060		do 5 ns	imp	50 W		100 kHz
		10-200 ns	imp	50 W	do 0,6 mJ	1 MHz
DPSS YAG 1064			cw	1500 W		
CO ₂			cw	1500 W		
Nd:YAG		0,5-10 ms	imp		do 20 J	20-100 Hz

System transmisji i kształtowania wiązki

Sposób transmisji wiązki laserowej wynika przede wszystkim z rodzaju użytego lasera. Dla promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni oraz widzialnego transmisja promieniowania jest obecnie znacznie łatwiejsza dzięki zastosowaniu światłowodów. Promieniowanie laserów molekularnych CO₂ o długości fali 10640 nm nie może być przekazywane światłowodami, ponieważ jest silnie pochłaniane przez materiały, z jakich są zbudowane. W tym przypadku tor transmisji tworzy system zwierciadeł.



Rys. 1.27. Schematyczny obraz propagacji wiązki gaussowskiej
Źródło: [22].

Ze względu na ograniczone rozmiary rezonatora powstająca fala stojąca nie jest ani kulista, ani płaska, zatem rozkład pola w rezonatorze i poza nim zależy od parametrów geometrycznych rezonatora. W przypadku generacji jedynie modu podstawowego TEM₀₀ dobry opis rozkładu natężenia pola elektrycznego fali stanowi tzw. wiązka gaussowska. Należy podkreślić, że wiązka gaussowska jest pożądana w wielu zastosowaniach laserów w skali mikro.

Rozkład intensywności mocy w wiązce gaussowskiej opisany jest zależnością (1.17) [21]:

$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w} \right)^2 \exp \left[-2 \left(\frac{r}{w} \right)^2 \right] \quad (1.17)$$

gdzie: w_0 – promień przekroju wiązki w płaszczyźnie przewężenia, I_0 – intensywność wiązki na osi ($r = 0$), w – promień wiązki w płaszczyźnie odległej o z od przewężenia.

Jeżeli kąt rozbieżności wiązki równy jest θ , to dla wiązki *gaussowskiej* zachodzi związek, zwany jej niezmiennikiem:

$$2w_0 2\theta = \frac{4}{\pi} \lambda \quad (1.18)$$

Dla wiązek laserowych o innym rozkładzie intensywności związek (1.18) nie jest spełniony, a miarą tego jest parametr jakości wiązki M^2 :

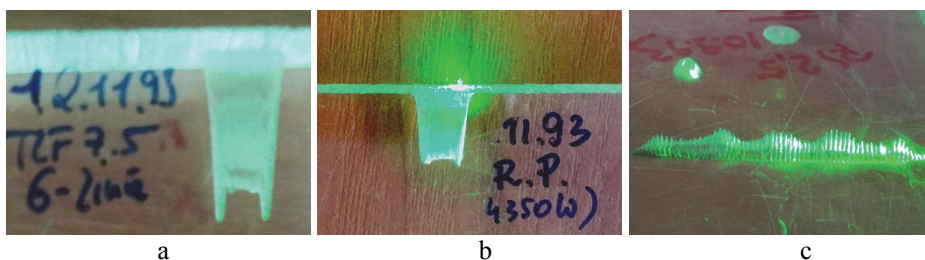
$$M^2 = \frac{2w \cdot 2\theta}{\frac{4}{\pi} \lambda} \quad (1.19)$$

Łatwo zauważyć, że dla wiązki gaussowskiej parametr M^2 równy jest 1. Wartość tego parametru bliska 1 oznacza bardzo dobrą jakość wiązki, co w zastosowaniach technologicznych przekłada się na możliwość dobrego ogniskowania. Między innymi lasery światłowodowe odznaczają się wartością parametru M^2 rzędu 1,1 do 1,2, co predestynuje je do zastosowań mikrotechnologicznych.

Układ ogniskowania lub kształtowania profilu poprzecznego

W konkretnym zadaniu technologicznym pożądana może być albo minimalna średnica plamki, co osiąga się poprzez odpowiednie ogniskowanie, albo określony rozkład mocy na zadanej powierzchni. Optyka ogniskująca poprzedzona jest kolimatorem wiązki, który niweluje jej rozbieżność i zwiększa średnicę przekroju. Tak zmieniona wiązka laserowa zapewnia minimalną średnicę w ognisku. Osiągane za pomocą standardowych układów optycznych średnice plamki w ognisku wynoszą 15-30 μm . Do szczególnych, chociaż już powszechnie dostępnych, należą obiektywy F-theta, zapewniające tę samą gęstość mocy w ognisku niezależnie od położenia punktu obrabianego materiału względem osi obiektywu.

W wielu zastosowaniach technologicznych pożądanym jest ukształtowanie wiązki do obszaru o określonej geometrii i wymiarach. Zbliżony do prostokąta przekrój wiązki można uzyskać, stosując soczewki cylindryczne. W przypadku laserów CO_2 rolę tę spełniają zwierciadła cylindryczne. Jeżeli pożądanym jest bardziej złożony rozkład mocy w wiązce, stosuje się optykę dyfrakcyjną. Ta metoda jest szczególnie przydatna do kształtowania promieniowania diod lub modułów diod laserowych ze względu na charakterystykę przestrzenną ich promieniowania. Podobną rolę w systemach laserowych z laserami CO_2 spełniają zwierciadła wielofasetowe. W praktyce laboratoryjnej rozkład mocy w wiązce wyznaczany jest za pomocą analizatorów wiązki okresowo lub po każdorazowym strojeniu układu optycznego. Codzienne sprawdzanie polega często na obserwacji śladu oddziaływania wiązki na powierzchnię różnych materiałów.



Rys. 1.28. Laboratoryjna kontrola rozkładu mocy w wiązce lasera CO_2 poprzez wtopienia wykonane wiązką laserową w bloku z plexi: a) rozkład mocy w wiązce o mocy 7,5 kW przed justowaniem zwierciadlanego układu kształtującego; b) rozkład mocy w wiązce o mocy 4,5 kW po justowaniu zwierciadlanego układu kształtującego; c) kształtowanie wiązki w łuk o rozpiętości 25 mm i szerokości 2 mm, widoczna wyraźnie modowa struktura wiązki laserowej

Źródło: opracowanie własne.

Dla laserów CO_2 popularne jest wykonywanie wtopień w polimetakrylan metylu, gdyż ukształtowanie powierzchni obszarów nadtopionych odpowiada rozkładowi mocy w wiązce. Przykłady takich prób, które autor wykonał w Fraunhofer Institut für Laser Technik w Aachen, w 1993 r. laserem CO_2 , pokazano na rys. 1.28.

Najbardziej zaawansowaną technicznie i zapewniającą bardzo dobre efekty jest metoda kształtowania wiązki przez przestrzenne modulatory optyczne. Urządzenia te, także miniaturowe, realizują zadaną transformację optyczną. Pod względem zasady działania wyróżnić można modulatory wykorzystujące ciekłe kryształy (jak w ekranie LCD), kryształy elektrooptyczne, układy scalone z systemem mikrozwierciadeł oraz układy z reformowalnymi membranami.

Najbardziej zaawansowane technicznie są modulatory z mikrozwierciadłami opracowane przez firmę Texas Instruments. Są to urządzenia z grupy MOEMS (micro-opto-electromechanical system). Dostępna na rynku wersja na zakres fal 363÷420 nm zawiera matrycę 1920 × 1080 mikrozwierciadeł aluminiowych ułożonych ze skokiem ok. 11 μm. Odchylenie, każdego ze zwierciadeł indywidualnie, (maksymalnie o kąt ±12°) sterowane jest z częstotliwością 400 MHz. Modulatory sprzężone z układem optycznym zapewniają modulację amplitudy, kierunku i fazy padającej wiązki laserowej, dając na powierzchni materiału jej zaprojektowany obraz.

Literatura

- [1] *LIA Handbook of Laser Materials Processing*, Ready J. F., Farson D.F., Feeley T. (eds.), Laser Institute of America, Magnolia Publ., Inc., 2001.
- [2] Beresna M., Gecevičius M., Kazansky P.G.: *Ultrafast laser direct writing and nanostructuring in transparent materials*, Advances in Optics and Photonics, Vol. 6, (3), 2014, pp. 293-339.
- [3] Xie J., Kar A.: Mathematical modeling of melting during laser materials processing, Journal of Applied Physics, Volume 81, Issue 7, 1 April 1997, pp. 3015-3022.
- [4] Boeck T., Thess A.: *Bénard-Marangoni convection at low Prandtl number*, Journal of Fluid Mechanics, Volume 399, 25 November 1999, pp. 251-275.
- [5] Pawlak R., Tomczyk, M. Walczak, M.: *Transport mechanisms in the laser alloying of metals*, Proceedings of SPIE, Vol. 5229, 2003, pp. 255-259.
- [6] Pirch N., Kreutz E.W., Möller L., Gasser A., Wissenbach K.: *Melt dynamics in surface processing with laser radiation*, Proc. of ECLAT'90, 1990, pp. 65-80.
- [7] Huang L.J., Ayyaswamy P.S., Cohen I.M.: *Melting and solidification of thin wires: a class of phase-change problems with a mobile interface-I. Analysis*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 38, Issue 9, June 1995, pp. 1637-1645.
- [8] Cohen I.M., Huang L.J., Ayyaswamy P.S.: *Melting and solidification of thin wires: a class of phase-change problems with a mobile interface-II. Experimental confirmation*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 38, Issue 9, June 1995, pp.1647-1659.
- [9] Walczak M., Pawlak R., Tomczyk M.: *Modeling in selected laser micro-technologies in electrical engineering*, Official Proceedings of Microtherm 2011, LUT Lodz, ISBN 978-83-932197-0-4, pp. 305-309.
- [10] Pawlak R.: *Laserowa modyfikacja właściwości materiałów przewodzących*, Rozprawy Naukowe, z. 305, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2002 (praca habilitacyjna).
- [11] Kurz W., Fischer D.J.: *Fundamentals of solidification*, Trans. Techn. Publications, Switzerland, 1989.

- [12] Petkov P.V., Dimov S.S., Mine, R.M., Pham, D.T.: *Laser milling: Pulse duration effects on surface integrity*, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* Volume 222, Issue 1, 2008, pp. 35-45.
- [13] Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., Babich L.P.: *Energy balance of pulsed laser ablation: Thermal model revised*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 79, (4-6), 2004, pp. 1323-1326.
- [14] Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Von Alvensleben F., Tünnermann A.: *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Volume 63, Issue 2, August 1996, pp. 109-115.
- [15] Cheng, J., Liu, C.-S., Shang, S., Liu, D., Perrie, W., Dearden, G., Watkins, K.: *A review of ultrafast laser materials micromachining*, *Optics and Laser Technology*, Volume 46, Issue 1, March 2013, pp. 88-102.
- [16] Tao, S., Wu, B., Zhou, Y., Gao, Y.: *Thermal modeling and experimental study of infrared nanosecond laser ablation of silicon*, *Journal of Applied Physics*, Volume 106, Issue 12, 2009, Article number 123507.
- [17] Thorstensen J., Erik Foss S.: *Temperature dependent ablation threshold in silicon using ultrashort laser pulses*, *Journal of Applied Physics*, Volume 112, Issue 10, 15 November 2012, Article number 103514.
- [18] Armbruster O., Naghilou A., Kitzler M., Kautek W.: *Spot size and pulse number dependence of femtosecond laser ablation thresholds of silicon and stainless steel*, *Applied Surface Science*, Volume 396, 28 February 2017, pp. 1736-1740.
- [19] Fu Z., Wu B., Gao Y., Zhou, Y., Yu, C.: *Experimental study of infrared nanosecond laser ablation of silicon: The multi-pulse enhancement effect*, *Applied Surface Science*, Volume 256, Issue 7, 15 January 2010, pp. 2092-2096.
- [20] Nathala C.S.R., Ajami A., Husinsky W., Farooq B., Kudryashov S.I., Daskalova A., Bliznakova I., Assion A.: *Ultrashort laser pulse ablation of copper, silicon and gelatin: effect of the pulse duration on the ablation thresholds and the incubation coefficients*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 122, (2) 2016, Article number 107, pp. 1-8.
- [21] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak M., Sek P., Tanski M.: *The efficiency and quality of silicon micromachining above the ablation threshold: A comparison for femto, pico and nanosecond laser*, *Proceedings of SPIE*, Vol. 10974, 2018, Article number 109740.
- [22] Jóźwicki R.: *Technika laserowa i jej zastosowania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2009.

2. LASEROWY ZAPIS BEZPOŚREDNI

Określenie *Laserowy zapis bezpośredni (LZB)* obejmuje różne procesy wytwarzania struktur 2D lub 3D na płaskim lub zakrzywionym podłożu bez użycia masek, lub metod litograficznych. Taka definicja jest prostym tłumaczeniem z języka angielskiego terminu: *Laser direct writing (LDW)*. Wykorzystując metody **LZB** można wykonać struktury o wymiarach od dziesiątek nm do kilku mm na powierzchni lub w objętości półprzewodników, ceramiki, polimeru, metalu, materiałów biologicznych, bardzo użyteczne w zastosowaniach medycznych, biologicznych, optycznych i elektronicznych. W niniejszym rozdziale przedstawione są m.in. zaproponowane przez autora nowe rozwiązania bezpośredniego zapisu laserowego w celu wytwarzania pasywnych elementów obwodów elektronicznych. Elementy te wykonano przy użyciu lasera światłowodowego w cienkich warstwach przewodzących o nanometrowej grubości na podłożach polimerowych, a także w warstwach metalicznych osadzonych na kompozytowych materiałach tekstylnych.

Technologie laserowego zapisu bezpośredniego stanowią znaczącą grupę wśród szerokiego obszaru technologii zapisu bezpośredniego **ZB** (direct writing – DW) [1, 2]. Proces **ZB** może mieć charakter addytywny lub subtraktywny. Ze względu na szerokie zastosowanie **ZB** do wytwarzania elementów mikroelektronicznych oraz mikrosystemów termin „direct writing” jest niekiedy ograniczany do struktur o małych wymiarach, np. poniżej 50 μm [3]. W procesach **LZB** wytwarzane są elementy z metali, półprzewodników, ceramiki, polimerów oraz materiałów biomedycznych, których zakres zastosowań w znacznej mierze dotyczy elektroniki i techniki mikrosystemów. Metody **LZB** umożliwiły opracowanie m.in. nowych konstrukcji sensorów naprężeń, ciśnienia, przyspieszenia, strumienia pola magnetycznego, czujników temperatury – termistorów i termopar, detektorów pęknięć. Od czasu pierwszych doniesień literaturowych opisujących wykorzystanie wiązki laserowej w procesie **LZB** [4] rozwinęły się różnorodne technologie laserowego zapisu bezpośredniego. Biorąc pod uwagę procesy fizyczne i (lub) chemiczne, które są podstawą tych technologii, można je pogrupować następująco:

- A. Przenoszenie materiału z optycznie transparentnego podłoża na inne podłoże (docelowe) poprzez oddziaływanie wiązki laserowej:
 - laserowo wywoływany transfer do przodu lub wstecz (*Laser Induced Forward or Backward Transfer – LIFT and LIBT*) [11], laserowe przenoszenie impulsowe (materiału) matrycy (*Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation-MAPLE-DW*) [5, 11].
- B. Laserowe wytwarzanie wzorów (*Laser patterning techniques*).
- C. Zlokalizowana synteza lub modyfikacja materiału poprzez zastosowanie wiązki laserowej:
 - a) laserowe chemiczne osadzanie z fazy gazowej, (*laser chemical vapour deposition LCVD*) [6],
 - b) laserowe utwardzanie cienkich ścieżek drukowanych atramentami przewodzącymi [7],

- c) pyrolityczna lub fotolityczna dekompozycja gazowych lub ciekłych prekursorów [8],
 - d) wspomagane laserowo nanoszenie elektrolityczne [9] lub bezprądowe [10];
- D. Techniki nanowymiarowe:
- a) polimeryzacja wielofotonowa,
 - b) laserowe pułapkowanie cząstek (*particle trapping, optical tweezers*) [12],
 - c) Indukowane laserowo powierzchniowe struktury periodyczne (*Laser-Induced Periodic Surface Structures – LIPSS*) [13].

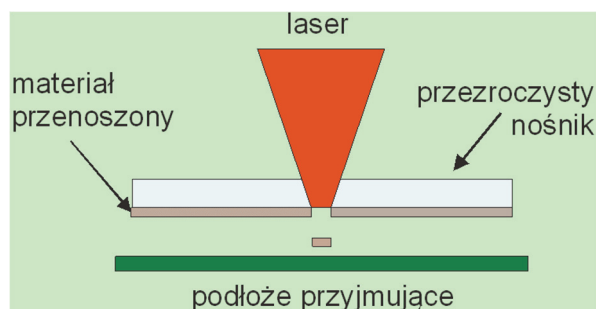
Kolejność, z jaką uszeregowano powyżej metody laserowego zapisu bezpośredniego, odzwierciedlają (w przybliżeniu) ich znaczenie w wytwarzaniu struktur dla elektroniki i techniki mikrosystemów. Nie wszystkie wymienione metody już znalazły szerokie zastosowanie i są w literaturze prezentowane raczej jako wyniki aktualnych badań, np. techniki Cc i Cd, a także Db, Dc.

2.1. Laserowo wywoływany transfer materiału

Historycznie pierwsze udane doświadczenia wykorzystujące laserowo wywoływany transfer materiału dotyczyły osadzania ścieżek metalicznych na powierzchni krzemu z zastosowaniem metody nazwanej później LIFT (*Laser Induced Forward Transfer*) – laserowo wywołany transfer do przodu [5]. Ideę metody LIFT pokazano na rys. 2.1. Metal naniesiony w procesie próżniowym (PVD, CVD, sputtering) na powierzchnię transparentnego podłoża (dawcy) (ang. *donor film*) przenoszony jest na docelowe podłoże przyjmujące (ang. *acceptor substrate*) dzięki uwalnianiu za pomocą impulsu laserowego. Etapy procesu LIFT mogą być opisane następująco:

- 1) na podłoże dostarczające nanoszona jest warstwa metalu w procesie próżniowym lub inną metodą; Podłoże dawcy to najczęściej szkło, dla laserów w zakresie UV kwarc. Grubość naniesionej warstwy wynosi 0,1÷100 μm . Niekiedy pomiędzy warstwę dawcy, a podłoże, wprowadzana jest warstwa pośrednia by uniknąć bezpośredniego oddziaływania wiązki laserowej z nanoszonym materiałem.
- 2) folia dawcy umieszczona jest w bezpośredniej bliskości podłoża przyjmującego lub w większej odległości, najczęściej kilkunastu mikrometrów; obie warstwy mogą mieć możliwość wzajemnego przemieszczania się
- 3) wiązka laserowa ogniskowana jest poprzez transparentne podłoże na granicę warstwy metalicznej i podłoża; poprzez indukowane naprężenia na powierzchni granicznej lub ablację (odparowanie) przenosi materiał woksół po woksół na podłoże przyjmujące, przy czym zazwyczaj nadaje mu określoną geometrię. Ruch podłoża dawcy umożliwia nanoszenie kolejnych woksół na ten sam punkt podłoża, zwiększając jego grubość lub budując strukturę 3D.

Początkowo metoda LIFT była stosowana do warstw metalicznych, później także do tlenków metali, półprzewodników, nadprzewodników, a także materiałów biologicznych [14-19].



Rys. 2.1. Schemat procesu Laser Induced Forward Transfer

Źródło: opracowanie własne.

Metoda o nazwie laserowy zapis bezpośredni poprzez przenoszenie impulsowe (materiału) matrycy (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-MAPLE-DW) jest skojarzeniem dwu technik: MAPLE oraz DW (*direct writing*). Proces MAPLE jest pewną odmianą procesu PLD (Pulsed Laser Deposition), w którym materiał nanoszony o postaci drobnych cząstek jest rozpuszczony lub wymieszany z rozpuszczalnikiem łatwym do odparowania. Laser powoduje odparowanie rozpuszczalnika przenosząc drobiny materiału nanoszonego na podłoże. Zasadnicza różnica pomiędzy techniką LIFT, a techniką MAPLE-DW polega na tym, że ta ostatnia jest procesem pyrolitycznym tylko względem materiału matrycy, dzięki czemu unika się silniejszego nagrzania przenoszonych cząstek.

W transferze materiału metodą LIFT lub MAPLE-DW stosowane są głównie lasery impulsowe z zakresu nanosekundowego, pikosekundowego, a ostatnio femtosekundowego. W okresie rozwoju techniki LIFT zastosowano ją m.in. do wytwarzania kondensatorów, rezystorów, biosensorów, mikropołączeń, źródeł zasilania, tranzystorów cienkowarstwowych i wyświetlaczy na diodach OLED [20-24].

2.2. Laserowe odwzorowanie kształtów (*laser patterning*)

Zacytowane powyżej definicje procesów direct writing [1,3], klasyfikacja procesów LDW przyjęta w [15], a także wiele artykułów, które wyraźnie łączą pojęcia „direct writing” and "laser patterning" [16,17] pozwalają na usytuowanie technik laser patterning jako ważnej grupy metod laserowego zapisu bezpośredniego.

Metody zaliczane do laser patterning wykorzystują zasadniczo ablacyjne oddziaływanie wiązki laserowej. Technologie te mogą być pogrupowane z punktu widzenia rodzaju materiału poddanego procesowi, co w większości przypadków

jest powiązane z zastosowaniem odwzorowanych struktur. Takie podejście uzasadnione jest ponadto określonym zespołem zjawisk towarzyszących ablacyjnemu oddziaływaniu na dany rodzaj materiału oraz parametrami procesu, w szczególności długością fali lasera i czasem trwania impulsów. Należy wyraźnie zaznaczyć, że niektóre procesy "laser direct writing" łączą jednocześnie patterning oraz syntezę lub modyfikację materiału.

Do techniki laserowego wytwarzania wzorów można z pewnym przybliżeniem zaliczyć znane i stosowane od dawna trymowanie elementów elektronicznych grubowarstwowych.

2.2.1. Laserowe odwzorowanie kształtów w warstwach metalicznych

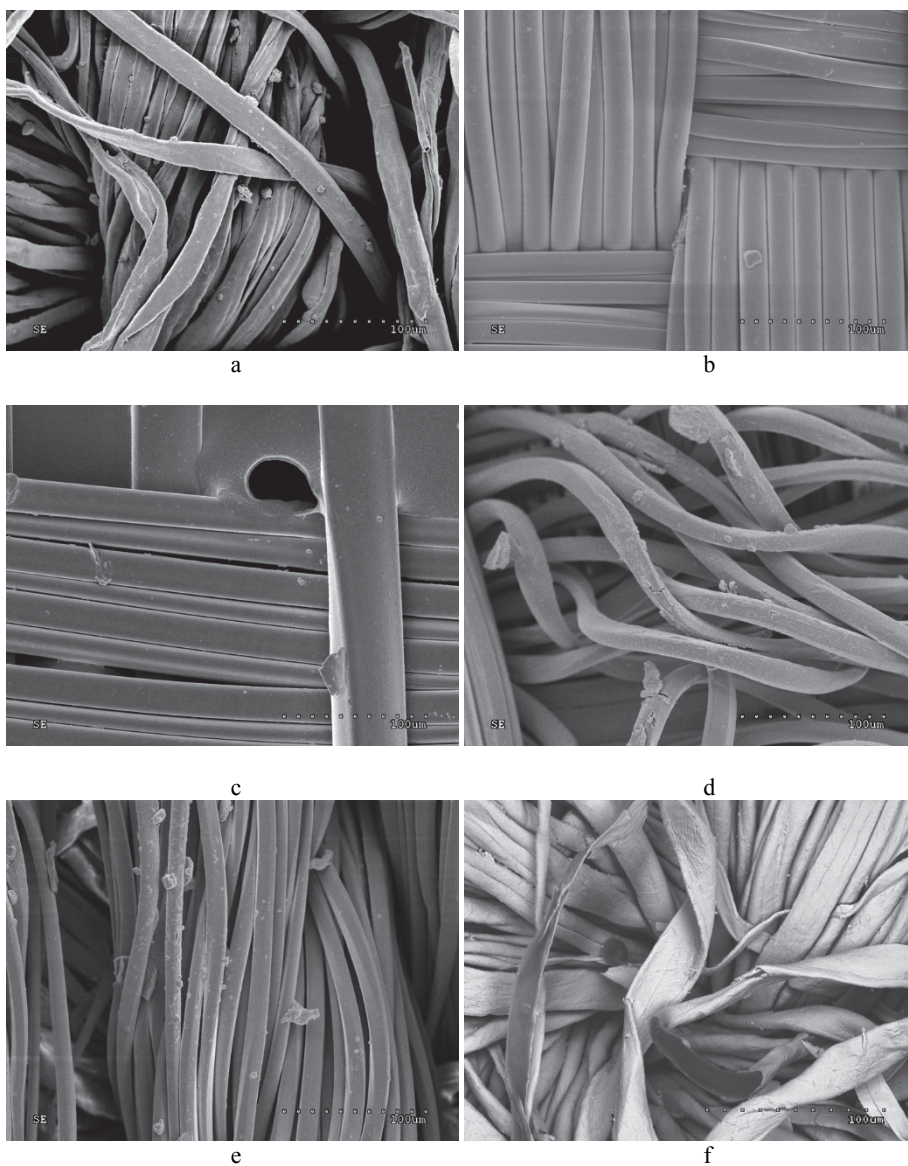
2.2.1.1. Odwzorowanie kształtów w warstwach na podłożach tekstylnych

Dynamiczny rozwój mikroelektroniki i technologii informatycznych, a z drugiej strony rosnące zapotrzebowanie na nowe źródła energii elektrycznej, wyzwania związane z tworzeniem bezpiecznego środowiska pracy i życia ludzi, zainspirowały powstanie nowych obszarów elektroniki określanych jako elektronika elastyczna, elektronika drukowana lub elektronika noszona (ang. *flexible electronics*, *printed electronic*, *wearable electronics*). Należy podkreślić, że żadne z tych pojęć nie jest ostatecznie zdeterminowane, a obszary te wzajemnie się uzupełniają. Elektronika elastyczna (*flexible electronics*) to lekkie, giętke struktury, takie jak folie polimerowe lub nawet metaliczne, na których wytworzono układy elektroniczne spełniające określone funkcje. Elektronika noszona (*wearable electronics*) to inteligentne urządzenia elektroniczne, które są noszone na ciele jako użyteczne gadżety lub ozdoby i mogą być zintegrowane z odzieżą. W tym ostatnim przypadku mamy do czynienia z **tekstroniką** [25], co wyraźnie wskazuje na umiejscowienie obwodów i systemów **na** lub **w** materiale włókienniczym i ich zintegrowanie z odzieżą [26-28]. Elektronika noszona jest zazwyczaj częścią hierarchicznie zaprojektowanego systemu. Inteligentny system tekstroniczny zawiera sensor, obwód przetwarzający sygnały sensora i obwody wyjściowe służące wizualizacji pomiarów, transferowi danych (także bezprzewodowo, np. z wykorzystaniem telefonii komórkowej) do zewnętrznego systemu kontroli i pamięci oraz elementy wykonawcze. Taki system jest przykładem Internetu rzeczy (ang. *Internet of Things – IoT*). Oczekiwana funkcjonalność inteligentnych systemów tekstronicznych jest zróżnicowana w zależności od ich przeznaczenia dla określonych grup zawodowych czy socjalnych. Mogą zapewniać bezpieczeństwo osób starszych lub wymagających terapii medycznej, a także osób wykonujących szczególnie niebezpieczne zawody – strażaków, ratowników, pilotów. Systemy tekstroniczne są także obecne w zastosowaniach przemysłowych i komercyjnych, jak bezpieczeństwo, transport, oświetlenie, architektura, telekomunikacja, rolnictwo, obronność. Najnowsze zastosowania inteligentnych tekstyliów to urządzenia do gromadzenia energii, jak superkondensatory lub elementy systemów fotowoltaicznych. Systemy tekstroniczne powinny

być odporne na narażenia termiczne, mechaniczne, chemiczne i fotochemiczne, wodę i olej, a jednocześnie elementy układów muszą charakteryzować się dobrą przewodnością elektryczną. Spełnienie wymagań stawianych systemom tekstronicznym stanowi ciągłą inspirację dla poszukiwania nowych technologii i nowych materiałów dla układów elektronicznych wytwarzanych bezpośrednio na materiałach tekstylnych lub umożliwiającej łatwą integrację z odzieżą. Ponadto układy tekstroniczne muszą mieć jak najmniejsze wymiary, być elastyczne i charakteryzować się małym poborem energii. Warunkiem podstawowym pomyślnej realizacji układów tekstronicznych jest wytwarzanie przewodzących materiałów tekstylnych. Takie materiały są niezbędne do łączenia elementów elektronicznych, konstruowania czujników i elementów elektronicznych, przesyłania sygnałów w systemach pomiarowych, wypełniania roli komponentów biernych, takich jak anteny i elektrody czujnikowe, a także zasilania systemów tekstronicznych [27, 28-31]. Wśród przewodzących materiałów tekstylnych można wyróżnić:

- a) Przewodzące typowe materiały tekstylne (tkaniny, dzianiny lub włókniny), wytwarzane z udziałem włókien przewodzących, np. cienkich drutów metalicznych (stal, Cu, Ag, Au), włókien pokrytych metalem (kevlar z warstwą Ni, Au, Cu, nylon lub włókna PET z warstwą Ag, włókna poliestrowe i bawełniane pokryte siecią nanodrutów Ag) [27, 32].
- b) Materiały wytwarzane z włókien wewnętrznie przewodzących, np. przewodzących polimerów: (polianilina, polipyrrol, politiofen, PEDOT – polietylenodioskityofen), włókien polimerowych z przewodzącymi dodatkami, jak nanocząstki, nanodruły, nanorurki węglowe, grafen, włókien z rdzeniem metalicznym pokrytym polimerem, a nawet z rdzeniem z ciekłego metalu.
- c) Materiały z zewnętrzną warstwą przewodzącą zintegrowaną z powierzchnią wyrobu tekstylnego.

Wytwarzanie warstw przewodzących bezpośrednio na materiałach tekstylnych stanowi złożony problem. Trudności wynikają z trójwymiarowej, hierarchicznej struktury materiałów, morfologii powierzchni i niskiej adhezji względem nanoszonych materiałów. Wdrożono wiele metod wytwarzania warstw przewodzących na materiałach tekstylnych: fizyczne, próżniowe osadzanie z fazy gazowej (ang. *PVD, physical vapour deposition*), chemiczne (często próżniowe) osadzanie z fazy gazowej (ang. *CVD, Chemical Vapour Deposition*), sitodruk, drukowanie atramentowe (także reaktywne), nanoszenie elektrostatyczne, impregnacja, synteza nanocząstek na powierzchni, metalizowanie bezprądowe, chemiczna polimeryzacja przewodzących polimerów *in situ*. Jako podłoża wykorzystywano tkaniny bawełniane, wełniane, poliestrowe, poliamidowe, lycra, z włókien PET oraz mieszanki tych włókien, a także włókninę. Osadzano na nich warstwy metaliczne, polimerów przewodzących (polianilina, polipyrrol, PEDOT), kompozytów przewodzących, grafenu. Analiza wymienionych technologii pokrywania warstwami przewodzącymi wykazała, że są one mało przydatne do wytwarzania przewodzących elementów, takich jak ścieżki lub układy elektrod.



Rys. 2.2. Obrazy mikroskopowe warstw srebra na powierzchni płaskich wyrobów włókienniczych wytworzonych w procesie termicznego naparowywania próżniowego: a) tkanina bawełniana, splot diagonalny 1/3; b) tkanina poliamidowo-poliestrowa 50/50, splot płócienny 1/1; c) tkanina poliestrowa, splot koszowy 4/4; d) tkanina jedwabna, splot atlasowy 4/1; e) tkanina poliestrowo-wiskozowa 50/20, splot atlasowy 1/4; f) dzianina bawełniana

Źródło: opracowanie własne.

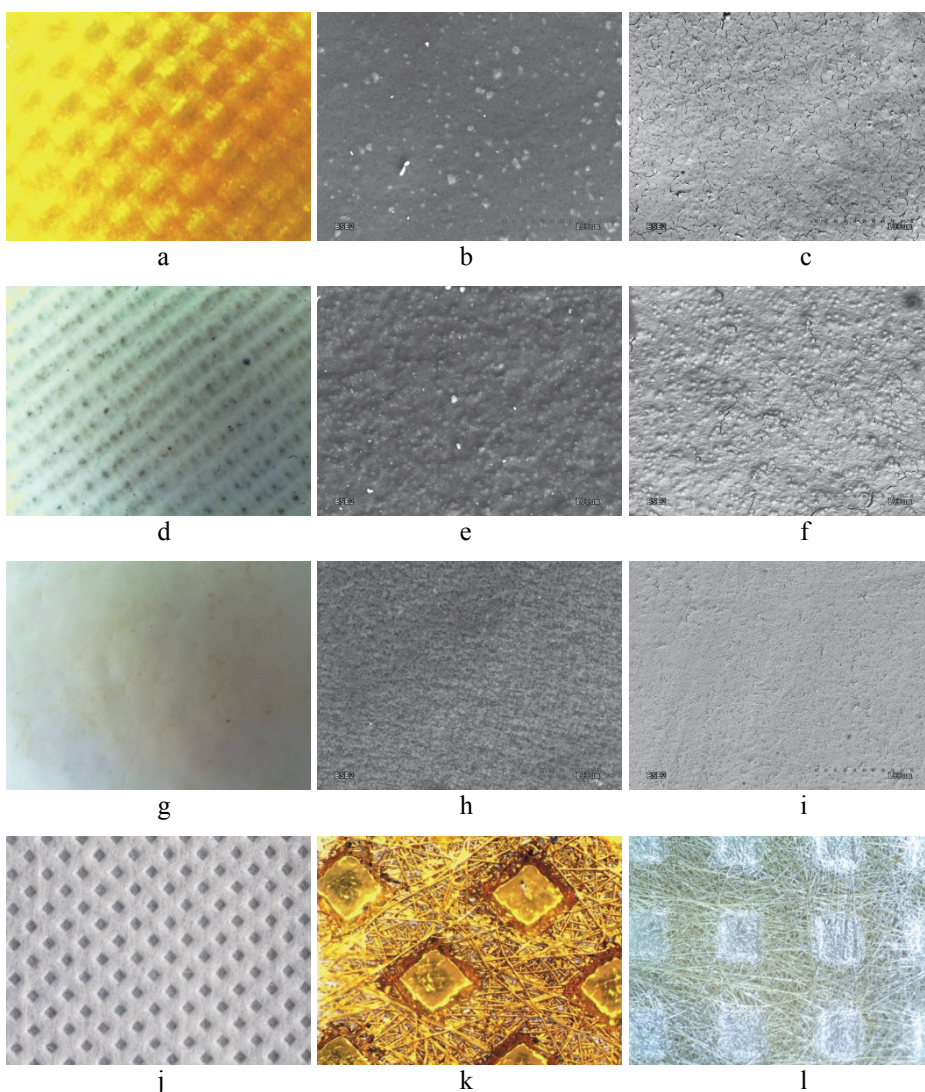
Skuteczna realizacja takiego zadania wymaga bowiem: 1) wytworzenia warstwy o ciągłym przewodnictwie elektrycznym; 2) kształtowania elementów o zadanej geometrii i wymiarach. Większość technologii nanoszenia warstw na podłoża tekstylne nie zapewnia zwłaszcza spełnienia drugiego warunku. Ograniczone możliwości wykazują w tym zakresie metody druku atramentowego, sitodruku, PVD i CVD (jednakże przy zastosowaniu maskowania), nie zapewniając przy tym wysokiej rozdzielczości elementów.

Autor opracował technologię wytwarzania biernych elementów elektronicznych spełniającą oba wskazane powyżej warunki. Idea metody polega na bezpośrednim laserowym odwzorowaniu kształtów w warstwach metalicznych na kompozytowych podłożach tekstylnych [33]. W pierwszym etapie na podłożu tekstylnym w procesie PVD (próżniowe naparowywanie termiczne lub sputtering) wytwarzane były warstwy metaliczne (Au, Ag, Cu). Technologia laserowego kształtowania elementów umożliwiła w drugim etapie wytwarzanie pasywnych elementów elektronicznych.

Badania przeprowadzone w Politechnice Łódzkiej [34] wykazały, że jest możliwe wytwarzanie, na typowych materiałach tekstylnych (tkaniny, dzianiny), przewodzących warstw metalicznych z wykorzystaniem termicznego naparowywania próżniowego. Prace doświadczalne z wykorzystaniem ponad 30 różnych wyrobów włókienniczych wykazały, że tylko w nielicznych przypadkach uzyskiwano ciągle przewodnictwo elektryczne. Nawet jeżeli poszczególne włókna pokryte były warstwą metaliczną, nie powstawała na większym obszarze warstwa przewodząca, co dla wybranych podłoży pokazano przykładowo na rys. 2.2. Przewodnictwo elektryczne miało zasadniczo charakter perkolacyjny i zmieniało się przy niewielkiej deformacji wyrobu.

Tabela 2.1. Charakterystyka kompozytowych podłoży tekstylnych

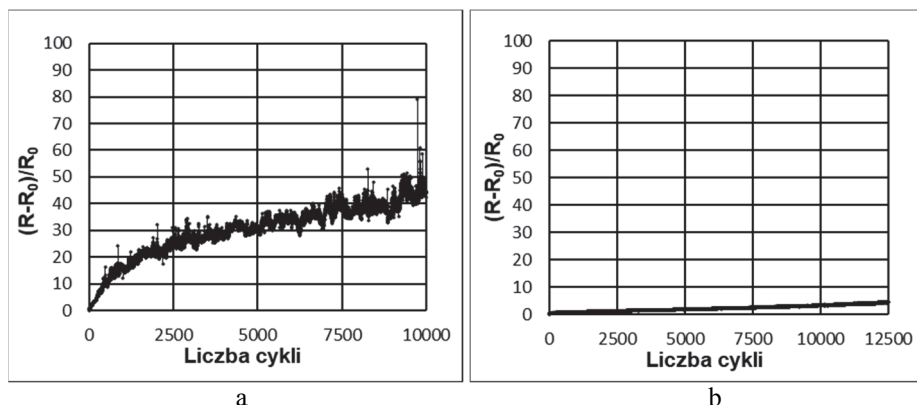
Nazwa podłoża kompozytowego	Skład materiałowy	Zastosowanie
Cordura	Tkanina poliamidowa, splot diagonalny, powlekana warstwą poliuretanu	Odzież robocza i wojskowa, mundury, kombinezony, sprzęt sportowy
Membrana PTFE	Włóknina prasowana powlekana warstwą teflonu	Membrana termoizolacyjna stosowana w odzieży służb ratowniczych
Membrana PU	Tkanina nylonowa, pokryta warstwą spienionego poliuretanu	Wodo i wiatroodporna, membrana stosowana w sportowej odzieży wierzchniej – kurtkach, spodniach, butach
Włóknina A	Włóknina przetłaczana polipropylenowa, pokryta laboratoryjnie warstwą akrylu	Wyroby sanitarne i medyczne



Rys. 2.3. Obrazy mikroskopowe powierzchni oraz warstw metalicznych naporowanych próżniowo na kompozytowych materiałach tekstylnych: a, b, c – Cordura; d, e, f – membrana PU; g, h, i – membrana PTFE; j, k, l – włóknina; a, d, g, j, k, l – obrazy z mikroskopu optycznego, b, c, e, f, h, i – obrazy z mikroskopu skaningowego; a, b, d, e, g, h, j – powierzchnia materiału; c, f, i, l – warstwa Ag; k – warstwa Au
Źródło: opracowanie własne.

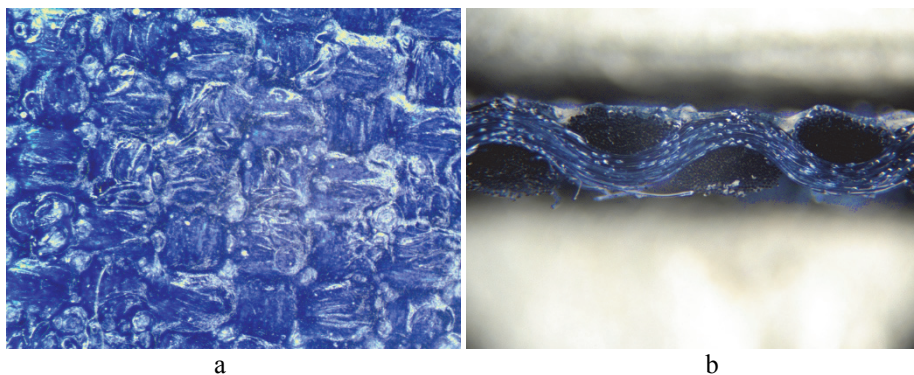
Warstwy o małej rezystancji powierzchniowej, wysokiej odporności na rozciągające i zginające naprężenia mechaniczne oraz dobrej trwałości uzyskano natomiast stosując jako podłoża kompozytowe materiały tekstylne. W badaniach

wykorzystano różnorodne kompozytowe podłoża tekstylne, wytwarzając na nich przewodzące warstwy metaliczne i odwzorowując w nich z sukcesem zadane elementy. Reprezentatywną grupę spośród tych materiałów, wybraną ze względu na różnorodność materiałową oraz zastosowanie, stanowią materiały opisane w tabeli 2.1. Szczególny przypadkiem jest przetłaczana włóknina poliestrowa ze względu na przestrzenną budowę (rys. 2.3; j, k, l). Technologię dodatkowo ulepszono poprzez modyfikację plazmową lub laserową podłoży przed procesem nanoszenia warstw. Warstwy na kompozytowych podłożach tekstylnych wykazywały wysoką odporność na narażenia mechaniczne [36]. Przykładowe wyniki próby na zginanie cykliczne dla warstwie materiału typu Cordura pokazano na rys. 2.4. Wszystkie warstwy na badanych podłożach wykazywały małą wartość rezystancji po-wierzchniowej (rezystancji na kwadrat).



Rys. 2.4. Względna zmiana rezystancji warstw poddanych próbie na zginanie cykliczne: a) warstwa Ag na podłożu Membrana PTFE; b) warstwa Au na podłożu Cordura

Źródło: opracowanie własne, [36].



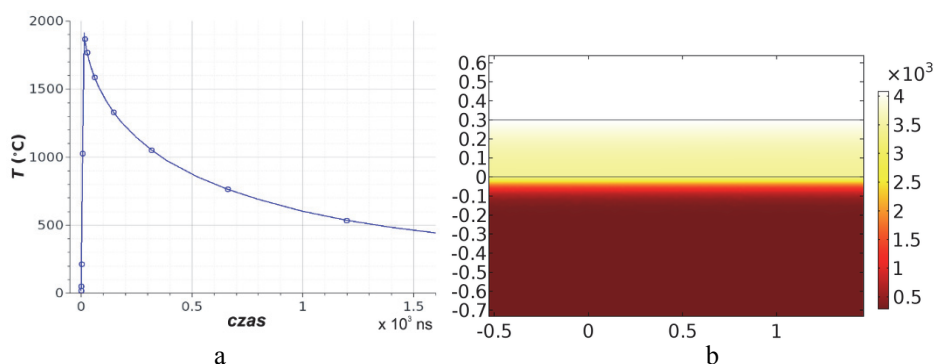
Rys. 2.5. Budowa materiału kompozytowego typu Cordura: a) powierzchnia materiału; b) przekrój materiału, obraz z mikroskopu optycznego

Źródło: opracowanie własne.

Ablacyjne kształtowanie elementów w takich warstwach metalicznych charakteryzuje się małym zakresem parametrów procesu. Efektem technologii mają być elementy o dowolnej geometrii i wysokiej precyzji, bez jakiegokolwiek uszkodzenia podłoża. Z punktu widzenia oddziaływania wiązki laserowej z materiałem mamy do czynienia z układem dwuwarstwowym, przy czym grubości warstw są diametralnie różne, inne są również właściwości materiałowe.

Naniesiona próżniowo warstwa metaliczna ma grubość rzędu 100 do 500 nm. Współczynnik absorpcji dla fali z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni, a także duża przewodność cieplna, są właściwe dla metalu warstwy. Warstwa podłoża najogólniej jest kompozytem, którego bazę stanowi płaski wyrób włókienniczy (tkanina, dzianina, włóknina). Druga faza kompozytu to polimer, którym został nasycony i (lub) pokryty materiał bazowy (rys. 2.5). Uśredniając właściwości bazy oraz warstwy zewnętrznej podłoże kompozytowe jest dielektrykiem o małym współczynniku absorpcji i dramatycznie niskiej wytrzymałości termicznej. Temperatura topnienia materiałów wchodzących w skład kompozytowego podłoża tekstylnego wynosi: PTFE – 260°C, Nylon – 255°C, Polipropylen – 160°C, Poliester – 260°C, Poliuretan – 180°C.

Drugi istotny problem to geometria warstwy metalicznej, którą tylko w przypadku podłoża Membrana PTFE można w przybliżeniu traktować jako warstwę płaską. Dla pozostałych materiałów warstwa metaliczna ma geometrię 3D, odzwierciedlającą morfologię powierzchni podłoża (rys. 2.3). Ekstremalnie rozbudowana przestrzennie jest włóknina, gdzie różnica pomiędzy najniższym i najwyższym fragmentem powierzchni przekraczała 0,5 mm.



Rys. 2.6. Pole temperatury w nagrzewaniu układu dwuwarstwowego Au/Cordura:

a) zmiana temperatury powierzchni Au; b) powiększony fragment nagrzewania warstw

Źródło: opracowanie własne.

W procesie wytwarzania struktur w warstwach metalicznych na kompozytowych podłożach tekstylnych wykorzystano impulsową wiązkę lasera światłowodowego o długości fali 1062 nm, zogniskowaną do plamki o średnicy 26 μ m. Optymalne warunki ablacyjnego odwzorowania kształtów w warstwach metalicznych na kompozytowych materiałach tekstylnych określano na podstawie modelowania

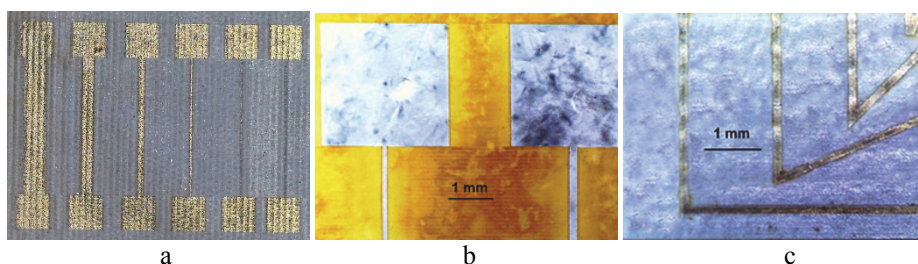
w środowisku COMSOL, następnie korygowano doświadczalnie [37]. Na rys. 2.6 pokazano rozkład temperatury w głąb układu dwuwarstwowego dla optymalnych warunków procesu. Izoterma topnienia warstwy Au wnika jedynie na głębokość 1-2 μm . Optymalne warunki laserowego kształtowania elementów na różnych podłożach zestawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Optymalne warunki procesu laserowego odwzorowania kształtów w warstwach metalicznych na kompozytowych podłożach tekstylnych

Materiał podłoża i warstwy	Parametry impulsów			Prędkość skanowania
	Energia	Czas trwania	Częstotliwość	
	μJ	ns	kHz	mm/s
Cordura/Au	23,8	15	290	3850
Cordura/Ag	43,4	75	72	1200
Cordura/Cu	27,2	15	290	3850
Membrana PTFE/Au	18,8	15	290	5500
Membrana PTFE/Ag	18,8	15	290	5200
Membrana PTFE/Cu	20,5	15	290	3880
Membrana PU/Au	34	15	290	3850
Membrana PU/Ag	36	75	72	1200
Membrana PU/Cu	43,4	75	72	1000
Włóknina A /Au	23,8	15	290	5000

Źródło: opracowanie własne.

Ocenę jakości laserowego odwzorowania kształtów przeprowadzono na podstawie badań mikroskopowych, badań podłoża po usunięciu warstwy metalicznej z użyciem metody spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz pomiarów parametrów elektrycznych. W celu określenia precyzji odwzorowania kształtów w warstwach wykonano struktury testowe (rys. 2.7).



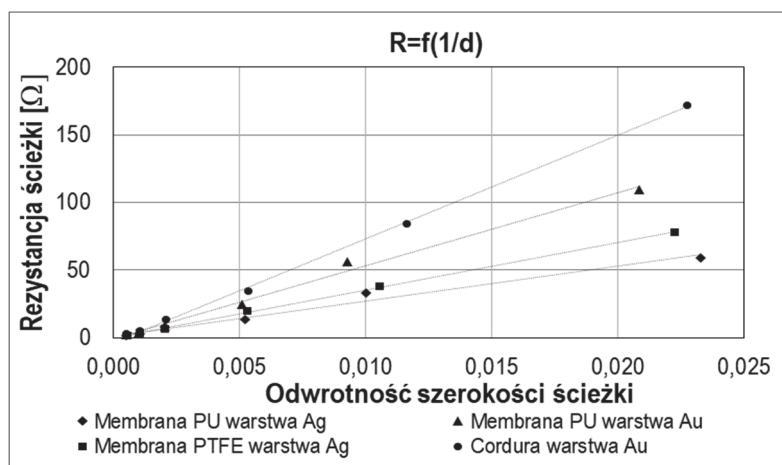
Rys. 2.7. Obrazy mikroskopowe struktur testowych: a) warstwa Au na podłożu Membrana PU; b) warstwa Ag na podłożu Cordura; c) warstwa Ag na podłożu Membrana PTFE

Źródło: opracowanie własne.

Rozdzielczość odwzorowania w poszczególnych warstwach określono na podstawie wymiarów ścieżek testowych wytworzonych w procesie ablacji (tab. 2.3) oraz pomiarów ich rezystancji (rys. 2.8).

Tabela 2.3. Dokładność laserowego odwzorowania ścieżek

Materiał	Zadana szerokość ścieżki [μm]					
	2000	1000	500	200	100	50
	Błąd względny dokładności odwzorowania szerokości ścieżki [%]					
Membrana PU warstwa Ag	-1,9	-2,6	-2,4	-4,0	-0,1	-14,0
Membrana PU warstwa Au	-0,2	-0,6	-0,8	-1,5	8,0	-4,0
Membrana PTFE warstwa Ag	-3,8	-3,8	-2,6	-5,5	-5,0	-10,0
Membrana PTFE warstwa Au	-1,8	-5,5	-5,4	-6,0	-8,0	-6,0
Cordura warstwa Ag	-3,3	-4,3	-3,4	-6,0	-7,0	-14,0
Membrana PTFE warstwa Cu	-4,2	-6,4	-4,0	-6,0	-8,0	-15,0

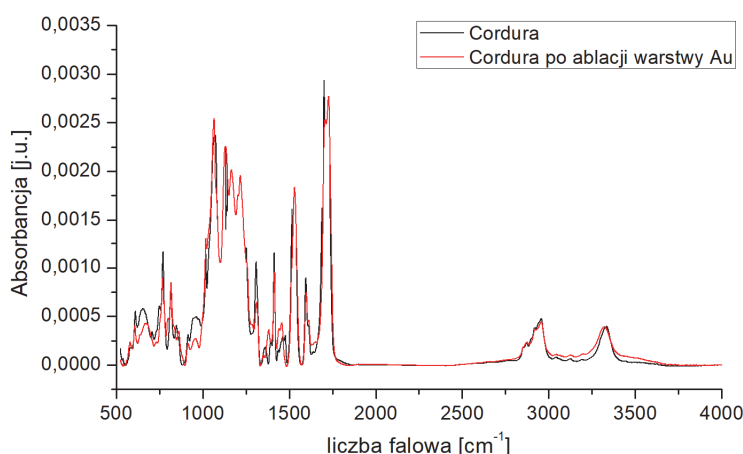


Rys. 2.8. Zależność zmierzonej rezystancji ścieżek (tab. 3.3) od odwrotności szerokości ścieżki
Źródło: opracowanie własne.

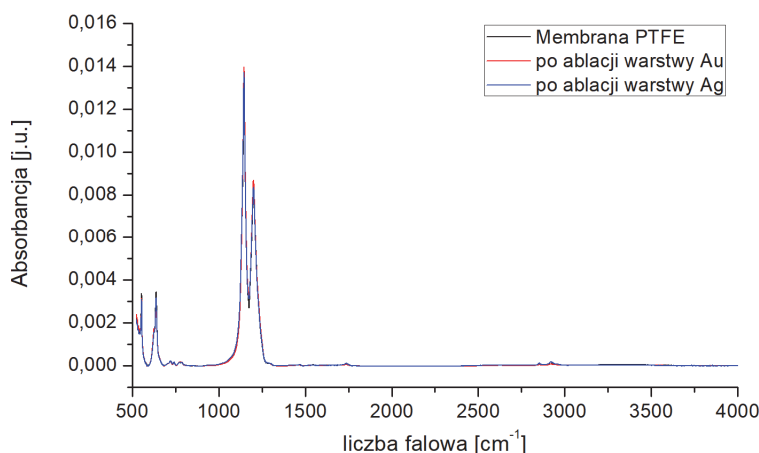
Badania mikroskopowe struktur testowych wykazały, że dla wszystkich przypadków warstw na różnych materiałach kompozytowych uzyskano ścieżki o ciągłym przewodnictwie o najmniejszej szerokości 50 μm , co odpowiada w przybliżeniu podwojonej średnicy zogniskowanej wiązki ($d_0 = 28 \mu\text{m}$). Jak

wynika z tab. 2.3, dokładność odwzorowania wymiarów zmniejsza się wraz z szerokością ścieżek i dla zadanej szerokości 50 μm błąd względny w większości przypadków przekracza 10%. Można zatem przyjąć, że akceptowalna rozdzielczość odwzorowania kształtów wynosi 100 μm .

Rezystancja ścieżek zmieniała się liniowo w funkcji $1/d$ dla wszystkich wykonanych struktur testowych niezależnie od zadanej szerokości. Wyniki te potwierdzają, że proces laserowego kształtowania nie zmienia właściwości materiału ścieżek, nawet przy krawędzi struktur.



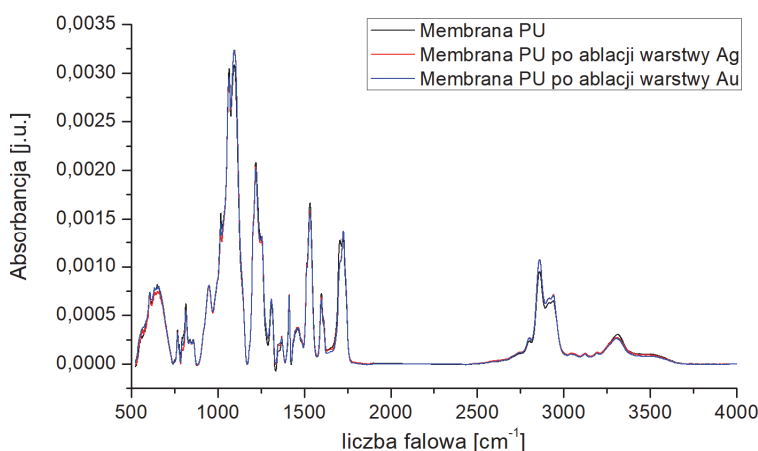
Rys. 2.9. Porównanie wyników analizy FTIR podłoża przed naniesieniem warstwy metalicznej i po laserowym odwzorowaniu kształtów w warstwie na podłożu Cordura
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 2.10. Porównanie wyników analizy FTIR podłoża przed naniesieniem warstwy metalicznej i po laserowym odwzorowaniu kształtów w warstwie na podłożu Membrana PTFE
Źródło: opracowanie własne.

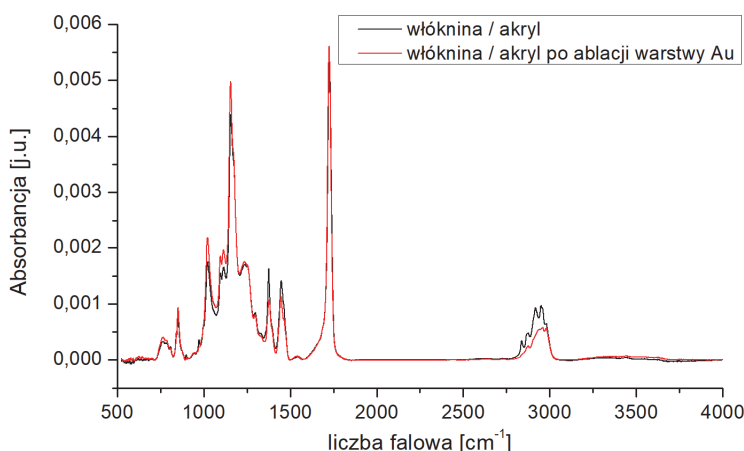
Porównanie wyników analizy FTIR powierzchni podłoży przed naniesieniem warstwy metalicznej w procesie PVD oraz po laserowym ablacyjnym usunięciu warstwy było testem stopnia degradacji podłoży kompozytowych.

Pomiarów dokonano przy użyciu spektrometru w podczerwieni z transformatą Fouriera (Nicolet is 50 Thermo Scientific) w zakresie $4000\text{--}525\text{ cm}^{-1}$, z wykorzystaniem modułu ATR z kryształem diamentu. Do detekcji widm zastosowano detektor DTGS (deuterowany siarczan trójgliceryny).



Rys. 2.11. Porównanie wyników analizy FTIR podłoży przed naniesieniem warstwy metalicznej i po laserowym odwzorowaniu kształtów w warstwie na podłożu Membrana PU

Źródło: opracowanie własne.



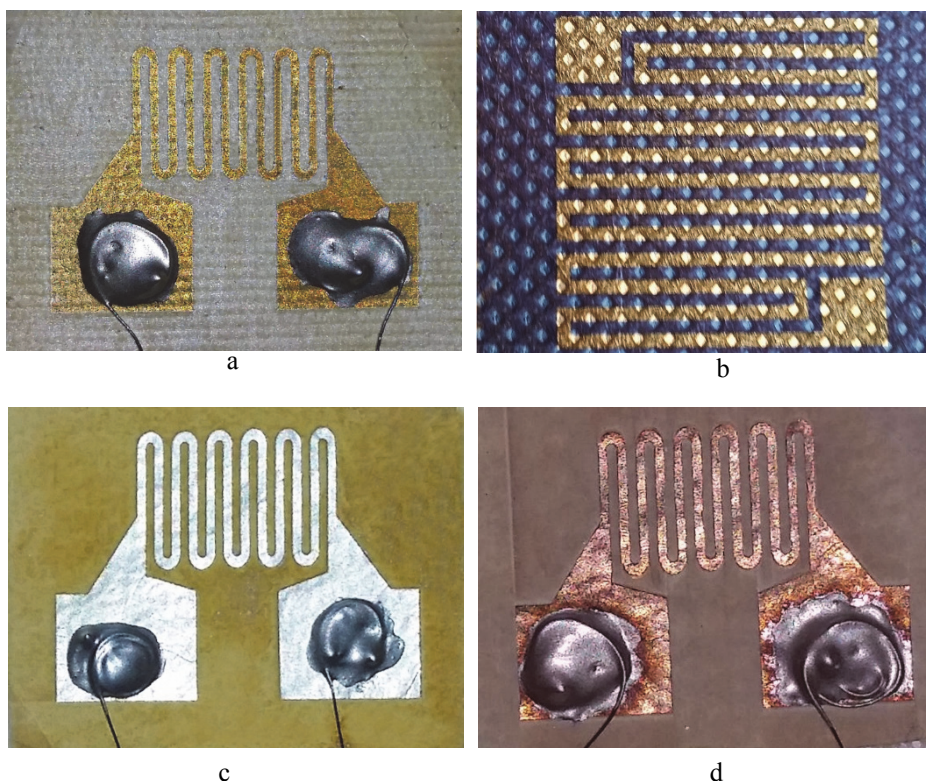
Rys. 2.12. Porównanie wyników analizy FTIR podłoży przed naniesieniem warstwy metalicznej i po laserowym odwzorowaniu kształtów w warstwie na podłożu Włóknina A

Źródło: opracowanie własne.

We wszystkich przypadkach (rys. 2.9, 2.10, 2.11, 2.12) położenie charakterystycznych pasm absorpcji nie uległo zmianie, ponadto nie znaleziono dodatkowo występujących pasm absorpcji, które mogłyby świadczyć o zmianie składu i struktury badanej powierzchni. Wyniki analizy FTIR wskazują, że ablacyjne odwzorowanie kształtów w warstwach metalicznych na kompozytowych podłożach tekstylnych, przy zachowaniu optymalnych warunków procesu, bardzo precyzyjnie usuwa warstwy metaliczne, nie uszkadzając podłoża tekstylnego.

Bierne elementy elektroniczne odwzorowane w warstwach na podłożach tekstylnych

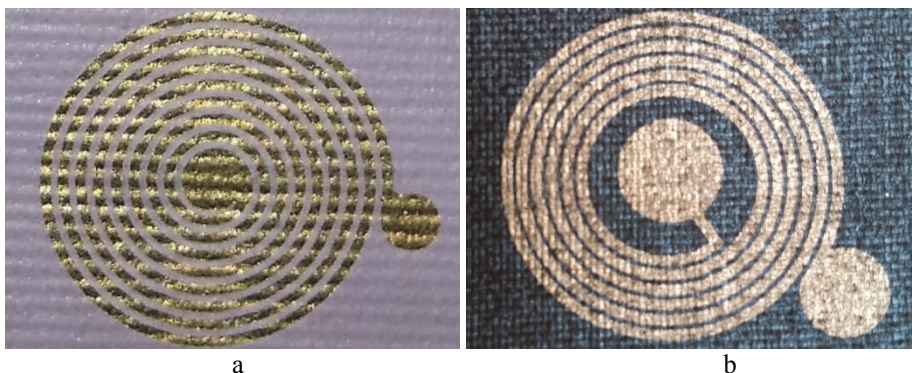
Wykorzystując opracowaną technologię, wytworzono rezystory, cewki, elektrody i grzejniki o różnej geometrii. Przykłady elementów wraz z podstawowymi parametrami pokazano na rys. 2.13 i 2.14. Możliwy do uzyskania zakres rezystancji rezystorów z wykorzystaniem omawianej metody wynika z rezystancji powierzchniowej osadzonych warstw metalicznych i rozdzielczości odwzorowania kształtów.



Rys. 2.13. Rezystory wytworzone z wykorzystaniem laserowego odwzorowania kształtów w warstwach metalicznych na kompozytowych podłożach tekstylnych: a) rezystor Au na podłożu Membrana PU; b) rezystor Au na podłożu Włóknina A; c) rezystor Ag na podłożu Membrana PTFE; d) rezystor Cu a podłożu Membrana PU

Źródło: opracowanie własne.

Proces wytwarzania każdej z wykonanych struktur trwa od kilkadziesiąt sekund do 2-3 minut, niezależnie od złożoności geometrii i podlega łatwo skalowaniu do granicznej rozdzielczości wynoszącej ok. 100 μm , co wynika ze średnicy zogniskowanej wiązki laserowej $d_0 = 26 \mu\text{m}$. Podane w tab. 2.2. optymalne warunki laserowego zapisu w warstwach na podłożach tekstylnych podlegają niewielkim modyfikacjom w przypadku warstw metalicznych różniących się grubością (zatem także rezystancją powierzchniową).

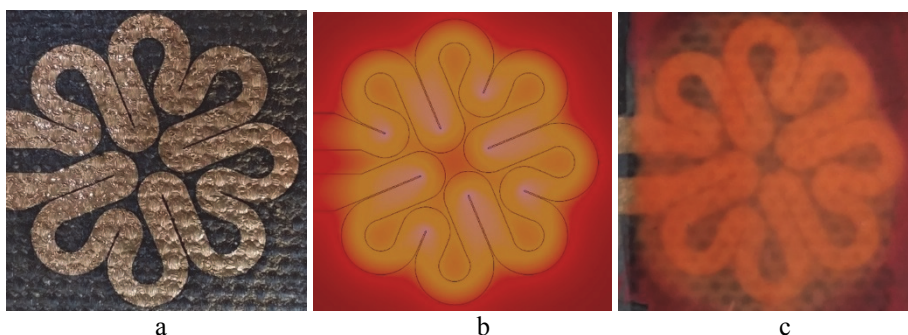


Rys. 2.14. Cewki wytworzone w warstwie Au: a) na podłożu Membrana PU;
b) na podłożu Cordura
Źródło: opracowanie własne.

Praktyczne zastosowanie struktur wymagało rozwiązania dwu dodatkowych problemów: opracowania metody wytwarzania wyprowadzeń oraz zabezpieczenia od wpływów środowiska.

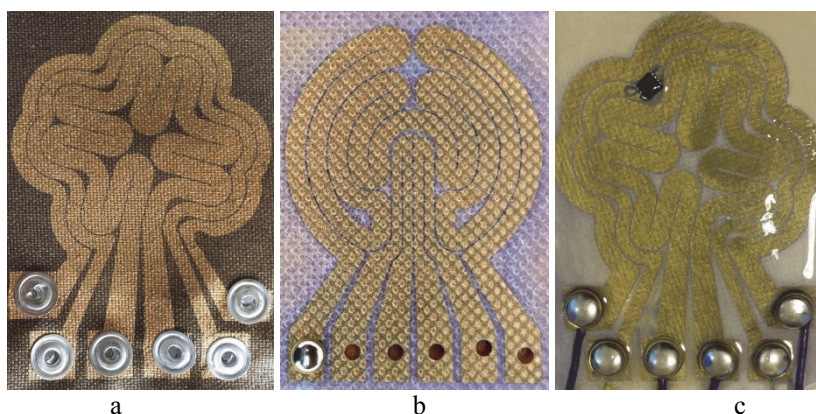
Zabezpieczanie od wpływów środowiska i nadanie strukturom odpowiedniej wytrzymałości rozwiązano w dwojaki sposób. Pokrywanie poprzez natryskiwanie lakierem akrylowym okazało się tak skuteczne, że nadawało strukturom odporność na kilkukrotne pranie (jest to standardowa metoda badania oceny odporności na zużycie stosowana we włókiennictwie). Drugi opracowany sposób zabezpieczania to pokrywanie warstwą elastycznej żywicy poliuretanowej o grubości 0,2-0,5 mm. W ten sposób zabezpieczano prezentowane poniżej struktury grzejne.

Spośród wielu testowanych metod dołączania wyprowadzeń wybrano i sprawdzono dwie. Pierwsza, adekwatna do stosowania do małych struktur, to połączenia klejone klejem elektroprowadzącym, jak w przypadku niektórych struktur pokazanych na rysunkach. Druga metoda, pochodząca z technologii tekstylnych, to połączenia zaciskane, wykorzystujące stosowane w konstrukcji odzieży nity i napy. Ta metoda jest ograniczona przez minimalne wymiary produkowanych elementów (zewnętrzna średnica ok. 6 mm). Możliwe jest także zastosowanie innych miniaturowych nitów, np. używanych dawniej w montażu elektronicznym.



Rys. 2.15. Przykład struktury grzejnej Au na podłożu Cordura: a) obraz struktury; b) symulacja komputerowa pola temperatury w wyniku przepływu prądu 80 mA; c) wizualizacja stanu termicznego struktury przy przepływie prądu 80 mA z wykorzystaniem lakieru termochromowego
Źródło: opracowanie własne.

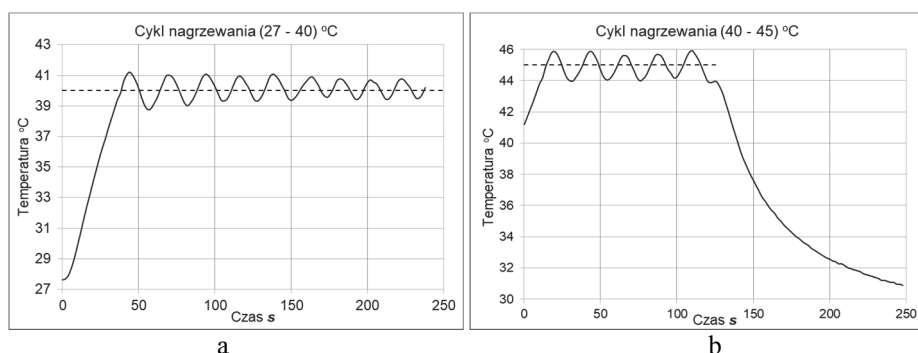
Przeprowadzono badania nagrzewania się struktur grzejnych w wyniku przepływu prądu. Rozkład temperatury podczas nagrzewania się struktur został wyznaczony poprzez modelowanie w środowisku COMSOL (rys. 2.15b). Wyniki te potwierdzono m.in. poprzez wizualizację stanu termicznego po naniesieniu warstwy lakieru termochromowego (rys. 2.15c).



Rys. 2.16. Warianty struktury grzejnika terapeutycznego Au: a) grzejnik na podłożu Cordura, pomiar temperatury na podstawie zmian rezystancji ścieżki termorezystora; b) grzejnik na podłożu Włóknina A, pomiar za pomocą miniaturowego termometru rezystancyjnego Pt 1000 w obudowie 0805; c) grzejnik na podłożu Membrana PTFE, pomiar za pomocą cyfrowego termometru scalonego DS18B20 (Programmable Resolution 1-Wire® Digital Thermometer), zewnętrzne pokrycie warstwą PU
Źródło: opracowanie własne.

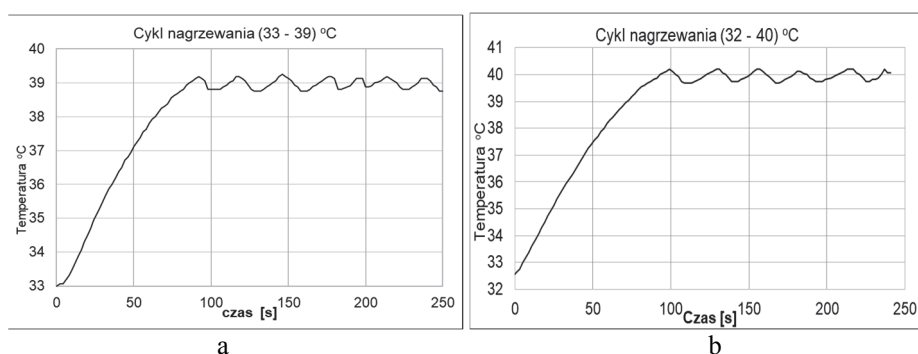
Pozytywne wyniki nagrzewania się struktur grzejnych było inspiracją do opracowania użytecznego systemu o nazwie „grzejnik terapeutyczny”. W terapii medycznej, szczególnie w zabiegach rehabilitacyjnych, stosowane jest zarówno

silne schładzanie miejsc kontuzjowanych, jak i nagrzewanie [38]. Dla takiego miejscowego nagrzewania zaprojektowano struktury z 3 wariantami pomiaru temperatury, które wytworzono na wszystkich rodzajach badanych podłoży kompozytowych (rys. 2.16).



Rys. 2.17. Charakterystyki nagrzewania grzejnika terapeutycznego: a) od temperatury otoczenia do zadanej 40°C; b) od temperatury 41°C do zadanej 45°C

Źródło: opracowanie własne.

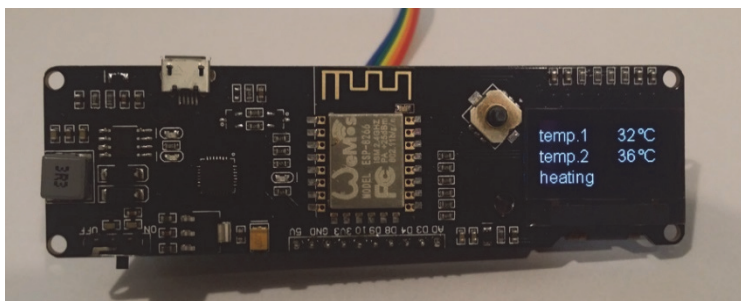


Rys. 2.18. Charakterystyki nagrzewania ciała pacjenta:

a) do temperatury zadanej 39°C; b) do temperatury zadanej 40°C

Źródło: opracowanie własne.

Charakterystyki nagrzewania przedstawione na rys. 2.17 wyznaczono dla grzejnika odizolowanego cieplnie od otoczenia. Przebieg charakterystyk pokazuje dobrą dynamikę nagrzewania grzejnika zarówno w cyklu 27-40°C, jak i 40-43°C. Układ regulacyjny utrzymywał zadaną temperaturę z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$. Działanie grzejnika terapeutycznego testowano także na ramieniu pacjenta (R.P.). Wyniki testu przedstawiono na rys. 2.18. Oczekiwane właściwości funkcjonalne grzejnika w warunkach docelowych (nagrzewanie fragmentu ciała) w pełni się potwierdziły. Układ utrzymywał zadane wartości temperatury: na poziomie 39°C oraz na poziomie 40°C z odchyleniem $\pm 0,3^\circ\text{C}$.



Rys. 2.19. Układ pomiarowy grzejnika terapeutycznego
Źródło: opracowanie własne.

Pomiar i regulację temperatury zrealizowano z wykorzystaniem układu pokazanego na rys. 2.19. Do sterowania procesem regulacji temperatury wytworzonych struktur grzejnych zastosowano specjalnie zaprojektowane i wykonane mikroprocesorowe układy kontrolno pomiarowe. Zastosowano moduł mikroprocesorowy ESP8266 z procesorem Tensilica L106 (ESP32 – Tensilica Xtensa LX6), a do pomiaru temperatury wykorzystano miniaturowy układ termometru DS18B20 w obudowie uSOP. Takie rozwiązanie minimalizuje problemy wynikające ze stosunkowo niskiej stabilności parametrów nanoszonych warstw metalicznych oraz upraszcza układ elektroniczny (eliminuje przetwornik A/C). W układzie można zaimplementować dowolne algorytmy regulacyjne, w tym PID ze sterowaniem PWM. Możliwe jest również uzyskanie dodatkowych funkcjonalności, np. prezentację parametrów procesu regulacji na miniaturowym wyświetlaczu OLED albo zdalne sterowanie poprzez wbudowany moduł Wi-Fi.

2.2.2. Laserowe odwzorowanie kształtów w transparentnych warstwach przewodzących

Obserwowany od połowy lat dziewięćdziesiątych dynamiczny rozwój technologii płaskich wyświetlaczy, organicznych diod elektroluminescencyjnych OLED, fotowoltaiki, ekranów dotykowych i innych przyrządów elektronicznych i optoelektronicznych był ściśle związany z poszukiwaniem nowych materiałów do wytwarzania elementów elastycznej, transparentnej i drukowanej elektroniki. Wśród materiałów przewodzących i optycznie transparentnych należy wymienić cienkie metaliczne warstwy przewodzące, warstwy tlenków metali, warstwy grafenu, warstwy nanorurek węglowych, warstwy polimerów przewodzących, warstwy nanodrutów oraz warstwy hybrydowe złożone z wymienionych materiałów [39-45]. Do najważniejszych zastosowań przewodników transparentnych należy zaliczyć ścieżki i elektrody przewodzące, grzejniki, a także transparentne anteny UWB (Ultra Wide Band – ultraszerokopasmowa) i ekrany optyczne. Dostateczną przepuszczalność dla światła widzialnego (fotowoltaika) wykazują cienkie warstwy metaliczne osadzone w procesach próżniowych o grubości poniżej kilku nanometrów, natomiast warstwy tlenków metali, o grubości zazwyczaj kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu nanometrów mają współczynnik transmisji powyżej 80%. Najpowszechniej stosowanym rodzajem tlenkowych warstw przewodzących

jest tlenek indowo-cynowy (ITO – Indium Tin Oxide). Intensywnie poszukiwane są nowe materiały, by zastąpić ITO, głównie ze względu na ograniczone zasoby indu na świecie. Jednym z ważnych zamienników jest tlenek cynku ZnO, domieszkowany aluminium (AZO). Potrzeba obniżenia stosunkowo dużej wartości rezystywności ITO bądź AZO zaowocowała wytwarzaniem wielowarstwowych struktur zawierających jedną lub dwie zewnętrzne warstwy z tlenków przewodzących, z cienką metaliczną warstwą pomiędzy nimi, np.: ITO/Ag/ITO, TiO₂/Ag/TiO₂, TiO₂/Au/TiO₂, NiO/Ag/NiO, ZnO/Ag/ZnO, ZnO/Cu/ZnO, AZO/Ni/ITO, ITO/Au. Nowe materiały musiały charakteryzować się dużą wartością współczynnika transmisji. Zagadnienia dotyczące różnych aspektów wytwarzania, badania właściwości i zastosowań przewodników transparentnych zostały przedstawione m.in. w monografii [46].

Z punktu widzenia transportu ładunków oraz transmisji światła niektóre rodzaje przewodników transparentnych można traktować jak metale o częstotliwości plazmowej znajdującej się w obszarze podczerwieni. Do nich zaliczyć można transparentne warstwy tlenkowe, które postrzegane są jako silnie domieszkowane, zdegenerowane półprzewodniki. W innych rodzajach przewodników transparentnych transport ładunków ma charakter perkolacyjny, jak to ma miejsce w warstwach nanorurek węglowych czy nanodrutów [42, 46]. Transmitancja optyczna T warstwy, zgodnie z modelem Drude, może być przedstawiona jako [47, 48]:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_{\square}} \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{DC}} \right)^{-2} \quad (2.1)$$

gdzie: Z_0 – impedancja próżni, R_{\square} – rezystancja powierzchniowa (rezystancja na kwadrat), σ_{op} – konduktywność optyczna, σ_{DC} – konduktywność stałoprądowa.

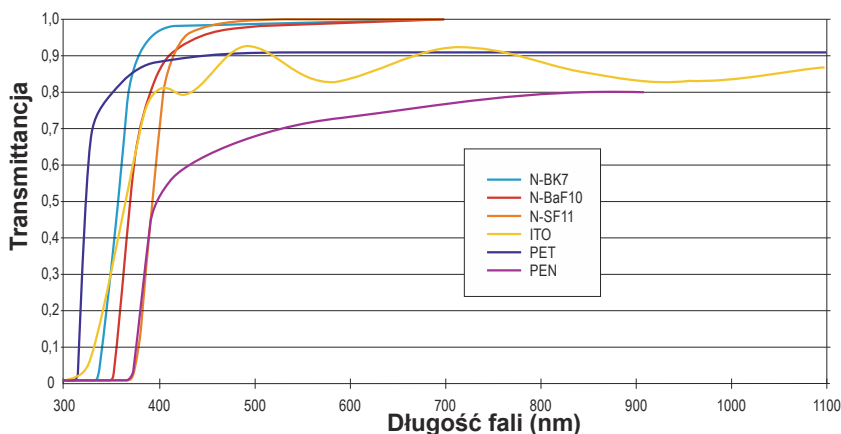
Zależność (2.1) zawiera bezwymiarową wielkość σ_{DC}/σ_{op} nazywaną współczynnikiem jakości warstwy (ang. *figure of merit*). Duża wartość tego współczynnika oznacza zapewnienie warstwie pożądaných właściwości – wysokiej transmitancji T oraz małej wartości R_{\square} .

Jednym z istotnych problemów w zastosowaniach transparentnych przewodników jest poszukiwanie technologii wytwarzania pożądaných wzorów elementów i ścieżek, zapewniających oczekiwaną jakość i powtarzalność odwzorowania. Zaimplementowane do tego celu, zapożyczone z mikroelektroniki półprzewodnikowej, technologie litografii i mokrego trawienia spełniają kryteria jakości i dokładności. Technologie te są jednakże skomplikowane, drogie i wymagają maskowania, zatem nie są przydatne w wytwarzaniu małych serii, elementów o złożonych kształtach przestrzennych lub prototypowaniu.

Zgodnie z rozważaniami dotyczącymi ablacji (rozdz. 1.3) w laserowym kształtowaniu wzorów w transparentnych warstwach przewodzących korzystne powinno być wykorzystanie impulsów femto- lub pikosekundowych, o małej długości fali. Spełnienie wymagania dotyczącego zastosowania fal UV może być problematyczne, ze względu na silniejsze pochłanianie niż przez ITO fal o takich długościach przez transparentne podłoże, np. wiele gatunków szkła oraz podłoża polimerowe PET i PEN (rys. 2.20). Dlatego różne długości fali wiązki laserowej

powinny być polecane dla różnych materiałów z uwagi na różny współczynnik absorpcji. Istotnymi parametrami dla osiągania wysokiej rozdzielczości procesów są: średnica wiązki (zogniskowanej), czas trwania impulsu, struktura modowa, częstotliwość powtarzania impulsów oraz prędkość skanowania.

W badaniach dotyczących procesów ablacyjnych określana jest często fluencja progu uszkodzenia (ang. *damage threshold*) lub progu ablacji (ang. *ablation threshold*). Są to pojęcia różne, o innym znaczeniu dla procesu technologicznego. Próg uszkodzenia oznacza najmniejszą wartość fluencji powodującą jakiegokolwiek zauważalne zmiany wywołane oddziaływaniem promieniowania laserowego. Próg ablacji natomiast to najmniejsza wartość fluencji wywołującej usuwanie materiału na obszarze porównywalnym ze średnicą wiązki laserowej. Tak rozumiana progowa fluencja ma istotny sens w laserowym wytwarzaniu wzorów w warstwach cienkich. Wyniki wielu badań autora dowodzą, że określanie doświadczalne fluencji progu ablacji jest wystarczające do zastosowań praktycznych.



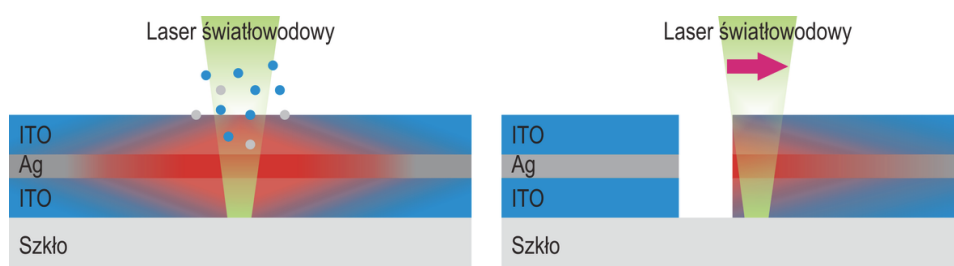
Rys. 2.20. Transmitancja optyczna materiałów stosowanych jako podłoża transparentnych przewodników
Źródło: [46].

Laserowe odwzorowanie kształtów w transparentnych warstwach tlenkowych

Badania dotyczące laserowego kształtowania wzorów w transparentnych warstwach przewodzących realizowane było przy zastosowaniu laserów impulsowych o czasie trwania impulsów od femtosekund do nanosekund i długości fali od nadfioletu do podczerwieni [49-57]. Większość opublikowanych prac z tego obszaru dotyczyła warstw ITO na podłożu szklanym. Nieliczne doniesienia traktowały o laserowym wytwarzaniu wzorów na podłożach polimerowych [50, 52], przy czym jakość uzyskanych wzorów była umiarkowana. Badania autora obejmowały wytwarzanie wzorów w warstwach ITO na podłożu szklanym oraz polimerowym (PET i PEN), a także w warstwach ITO/Ag/ITO na podłożu polimerowym PET.

Zastosowanie do kształtowania wzorów w warstwach typu „tlenek metalu/metal/tlenek metalu” (O/M/O, np. ITO/Ag/ITO) metod trawienia mokrego napotyka szczególne trudności, ze względu na konieczność opracowania mieszaniny roztworów trawiących jednocześnie, z tą samą skutecznością, poszczególne warstwy. Nieliczne doniesienia literaturowe wskazywały na możliwość zastosowania laserowego zapisu bezpośredniego do kształtowania elementów w strukturach wielowarstwowych [58-60].

Technologia zapisu bezpośredniego w warstwach „tlenek metalu/metal/tlenek metalu” jest szczególnie atrakcyjna ze względu na kumulację energii zaabsorbowanej wiązki w warstwie metalicznej, co w wyniku nagrzewania potęguje efekty mechaniczno-sprężystego oddziaływania na zewnętrzne warstwy tlenkowe (rys. 2.21).

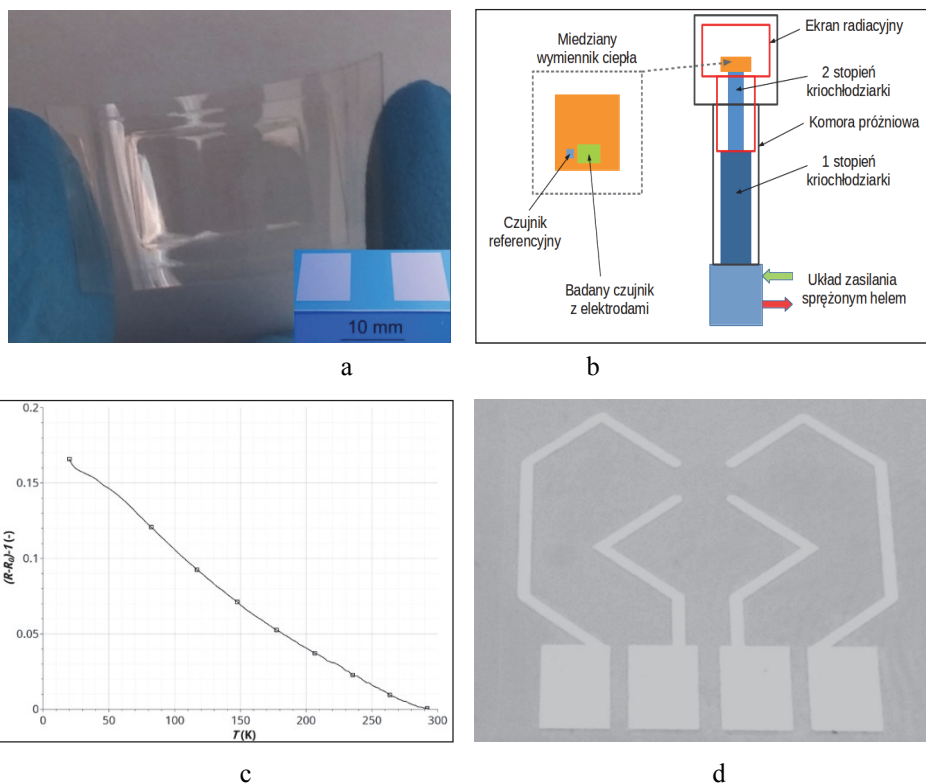


Rys. 2.21. Mechanizm laserowej ablacji warstw typu „tlenek metalu/metal/tlenek metalu”

Źródło: wg [58].

W badaniach dotyczących laserowego zapisu bezpośredniego w warstwach ITO oraz ITO/Ag/ITO wykorzystano laser światłowodowy generujący impulsy nanosekundowe o długości fali 1062 nm. Do najważniejszych zastosowań transparentnych przewodników należy kształtowanie transparentnych elektrod. W warstwach ITO oraz ITO/Ag/ITO wytworzono elektrody o różnym przeznaczeniu (rys. 2.22a,d).

Szczególne zastosowanie związane jest z wykorzystaniem sensorycznym grafenu HSMG (High Strength Metallurgical Graphene, Politechnika Łódzka). Ukształtowane laserowo elektrody w warstwie ITO umożliwiły skonstruowanie elastycznego, transparentnego sensora temperatur kriogenicznych [61]. Na rys. 2.22 pokazano zdjęcia sensora, pomiarowy system kriogeniczny oraz charakterystyki sensora dla zakresu temperatur 300-15K. Elektrody o pożądanej geometrii pozwoliły skonstruować prototypową wersję hallotronu z sensoryczną warstwą grafenu (rys. 2.22d). W transparentnych warstwach tlenkowych na podłożach polimerowych wytworzono także bierne elementy elektroniczne, których przykłady pokazano na rys. 2.24.



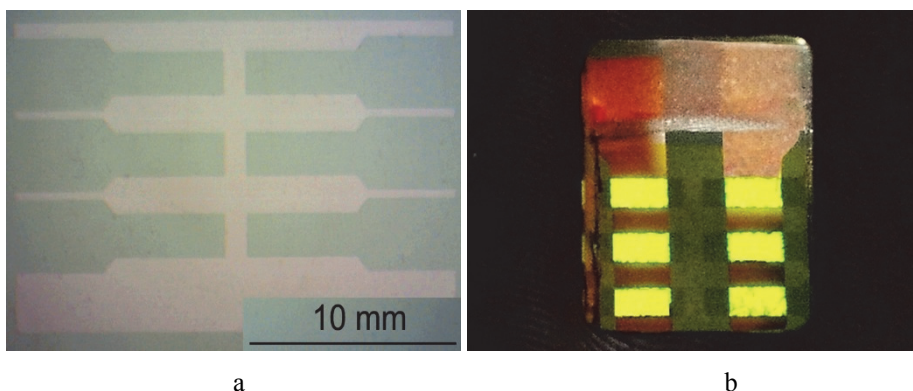
Rys. 2.22. Zastosowanie laserowo kształtowanych elektrod w warstwach ITO oraz ITO/Ag/ITO w konstrukcji sensorów z warstwą grafenową: a) elektrody sensora temperatur kriogenicznych z czynną warstwą grafenową i widok sensora; b) system do pomiarów kriogenicznych; c) charakterystyki zmian rezystancji sensora w zakresie temperatur 300-15K; d) elektrody czujnika Halla

Źródło: opracowanie własne.

Literatura na temat wykorzystania ITO jest dość obszerna. Jednakże prace związane z zastosowaniem warstw typu ITO/Ag/ITO na elementy bierne dotyczyły tylko wytwarzania mikroanten w procesach litograficznych. Wytwarzanie struktur przewodzących zrealizowane przez autora w takich materiałach to jedyne znane prace na ten temat.

Ważnym obszarem zastosowań transparentnych warstw przewodzących są transparentne grzejniki [62]. Jak wykazano w [63] grzejniki prezentowane w literaturze były osadzone na szkle lub innych dielektrykach stałych (szafir, Si₃N₄), miały stosunkowo dużą powierzchnię i za wyjątkiem kilku przypadków proste geometryczne kształty (prostokąt, kwadrat). W przypadku struktur o wymiarach poniżej kilku milimetrów wytwarzane były z zastosowaniem złożonych procesów technologicznych (maskowanie, fotolitografia, trawienie). Autor (wraz z M. Lebiodą) zrealizował ideę transparentnego grzejnika zintegrowanego z sensorem temperatury, przy czym oba elementy ukształtowano w jednym procesie ablacyjnym

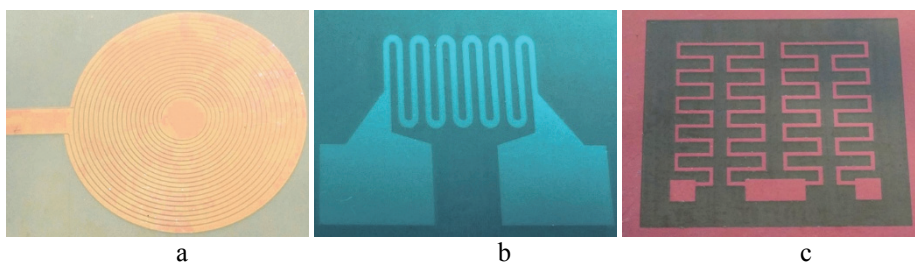
w warstwie ITO lub ITO/Ag/ITO na podłożu polimerowym PET. Przykładowe geometrie struktury grzejnik – sensor pokazano na rys. 2.25. Najmniejsze powtarzalne wymiary poprzeczne ścieżek wynosiły w tym przypadku ok. $35\ \mu\text{m}$ i były porównywalne ze średnicą wiązki w ognisku wynoszącą $28\ \mu\text{m}$.



Rys. 2.23. Laserowo kształtowane elektrody struktur OLED na podłożu PEN:

- a) elektrody w warstwie ITO/Ag/ITO;
b) emitujące struktury OLED wykorzystujące elektrody

Źródło: opracowanie własne.



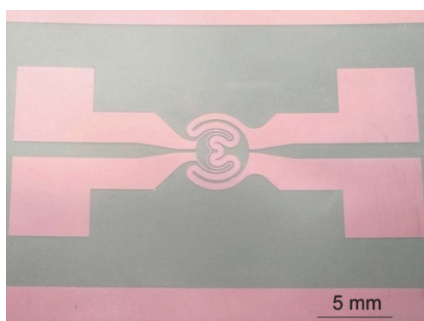
Rys. 2.24. Biernie elementy elektroniczne wytworzone w warstwach ITO oraz ITO/Ag/ITO: a) cewka w warstwie ITO na podłożu PET; b) rezystor $2,4\ \text{k}\Omega$ w warstwie ITO na szkle; c) rezystor $2 \times 1,55\ \text{k}\Omega$ w warstwie ITO/Ag/ITO na podłożu PET

Źródło: opracowanie własne.

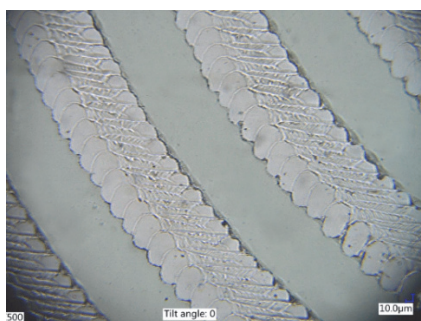
Zalety takiego rozwiązania to w szczególności krótki czas od projektu geometrii struktury, poprzez jej odwzorowanie w warstwie ITO lub ITO/Ag/ITO, wytworzenie elektrod i laminowanie. Efektywna powierzchnia grzejnika o geometrii jak na rys. 2.25b stanowi ok. 50%, a obszar zajmowany przez sensor ok. 14% całkowitej powierzchni struktury. Zapewnione jest dobre sprzężenie cieplne ścieżki grzejnika i sensora dzięki jednakowej geometrii obu struktur. Moc wydzielana w strukturze o średnicy 8 mm przy przepływie prądu 15 mA wynosiła ok. 68 mW, co odpowiada powierzchniowej mocy grzejnej $0,27\ \text{W}/\text{cm}^2$.



a



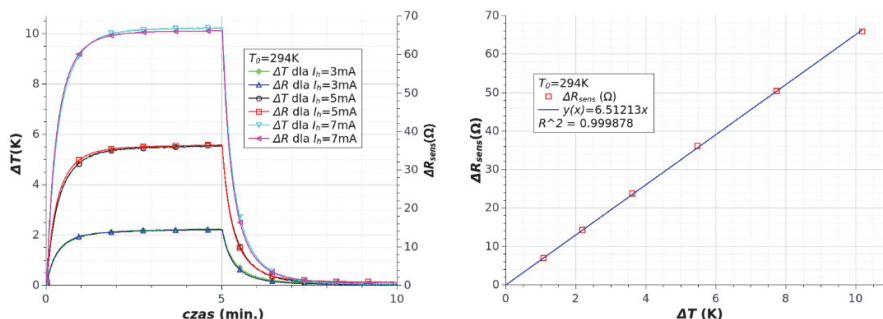
b



c

Rys. 2.25. Przykładowe geometrie struktur grzejnik-sensor: a) struktura „meander”, warstwa ITO/Ag/ITO; b) struktura duo, warstwa ITO/Ag/ITO; c) jakość ablacyjnego usuwania warstwy ITO

Źródło: opracowanie własne.



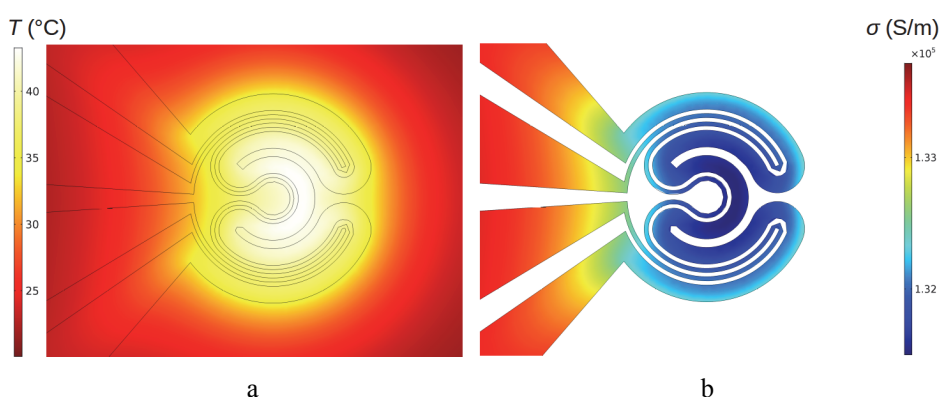
Rys. 2.26. Charakterystyki nagrzewania struktury grzejnik-sensor prądem o różnym natężeniu

Źródło: opracowanie własne.

Natężenie prądu ze źródła sterowanego oraz zmiany napięcia na grzejniku mierzono multimetrami cyfrowymi HP34401A, a zmiany rezystancji sensora omomierzem cyfrowym HP34420A z wykorzystaniem metody czterosondowej. Na rys. 2.26 pokazano charakterystyki nagrzewania mikrogrzejnika dla różnych wartości prądu i odpowiadające im zmiany rezystancji sensora, których przebieg w pełni potwierdził funkcjonalność zaproponowanego rozwiązania struktury

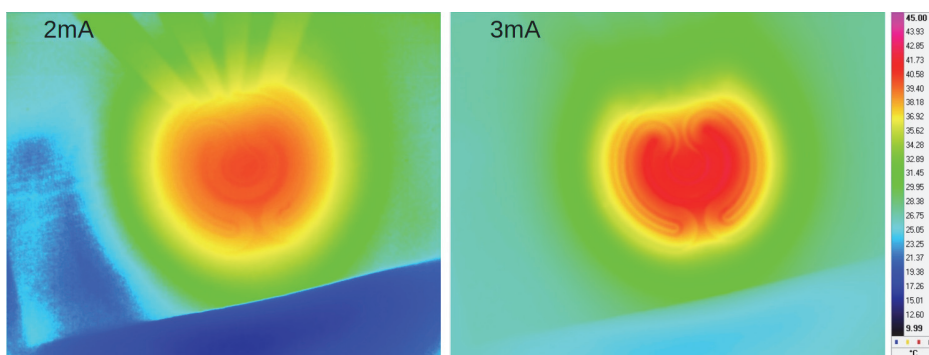
grzejnik-sensor. Zmiany rezystancji sensora odpowiadają bardzo dokładnie zmianom temperatury struktury grzejnej.

Optymalna geometria zapewnia równomierne nagrzewanie pola obejmowanego przez strukturę grzejnika. Dowiodły tego wyniki modelowania przeprowadzone w środowisku COMSOL– gradient temperatury nie przekracza 2°C (rys. 2.27a) [65]. Pomijalnie małe są natomiast zmiany konduktywności ścieżek wywołane przepływem prądu grzewczego (rys. 2.27b). Równomierność nagrzewania struktury potwierdzają także obrazy termograficzne pokazane na rys. 2.28. Już przepływ prądu grzejnego o bardzo małej wartości 3 mA powoduje równomierne nagrzewanie powierzchni odpowiadającej geometrii struktury grzejnej. Stosując prąd rzędu 100-150 mA uzyskiwano równomierne nagrzewanie się struktury do temperatury powyżej 80°C .



Rys. 2.27. Wyniki modelowania właściwości termicznych zintegrowanej struktury grzejnik-sensor: a) rozkład temperatury w polu struktury grzejnika; b) rozkład konduktywności ścieżek grzejnika w wyniku nagrzewania prądem

Źródło: opracowanie własne.



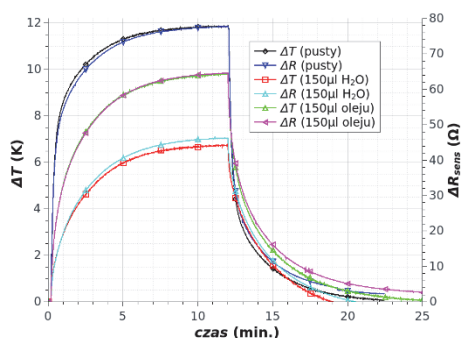
Rys. 2.28. Obrazy termograficzne ustalonego stanu cieplnego struktury grzejnik-sensor dla różnych wartości prądu grzejnika

Źródło: opracowanie własne.

Bezpośredni pomiar temperatury poprzez sensor umożliwia pełne i dokładne sterowanie procesem nagrzewania. Potwierdzono to m.in. poprzez badania zintegrowanej struktury grzejnej obciążonej cieplnie mikrobiornikiem wypełnionym cieczą (rys. 2.29).



a

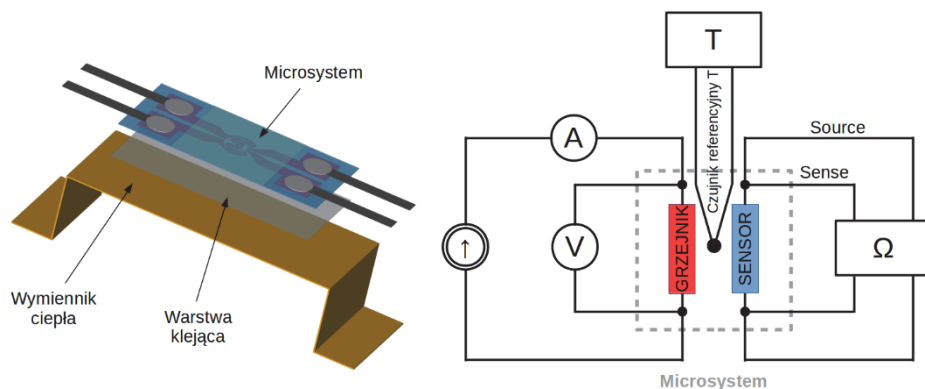


b

Rys. 2.29. Wykorzystanie struktury grzejnik-sensor do kontrolowanego nagrzewania różnych cieczy: a) struktura wraz z mikrobiornikiem; b) charakterystyki nagrzewania cieczy (pomiar za pomocą miniaturowych termopar zanurzonych w cieczy) wraz ze zmianami rezystancji sensora

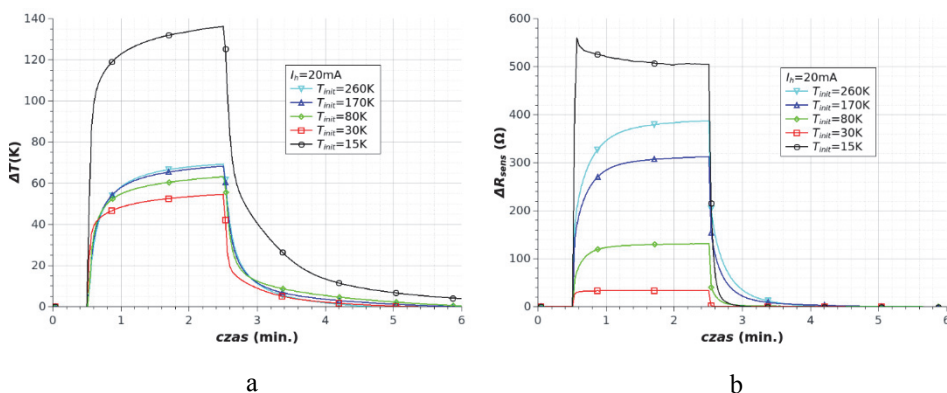
Źródło: opracowanie własne.

Nieznany dotąd z literatury przykładem wykorzystania transparentnych grzejników było ich zastosowanie w warunkach kriogenicznych [63,66]. Badania w temperaturach kriogenicznych przeprowadzono w systemie, który pokazano na rys. 2.30. Charakterystyki nagrzewania i chłodzenia struktury grzejnik-sensor w zakresie temperatur 300K do 15K przedstawiono na rys. 2.31.



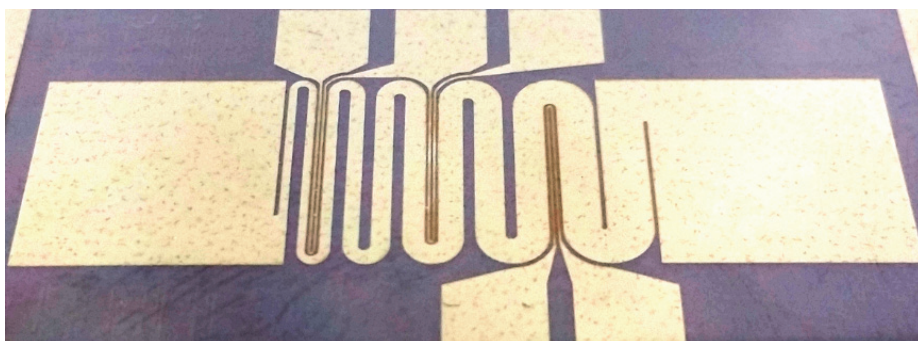
Rys. 2.30. Układ pomiarowy do badania właściwości kriogenicznych struktur grzejnik-sensor

Źródło: opracowanie własne, [63].



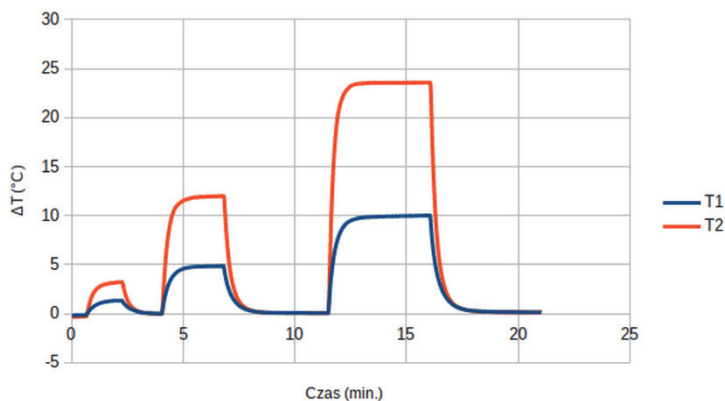
Rys. 2.31. Charakterystyki nagrzewania i chłodzenia struktury grzejnik-sensor w warunkach kriogenicznych
Źródło: opracowanie własne [63].

Mikrogrzejniki zintegrowane z sensorem temperatury są użyteczne w badaniach chemicznych, biologicznych i biomedycznych. Dla takich zastosowań zaprojektowano grzejnik z zaprogramowanym gradientem temperatury (rys. 2.32).

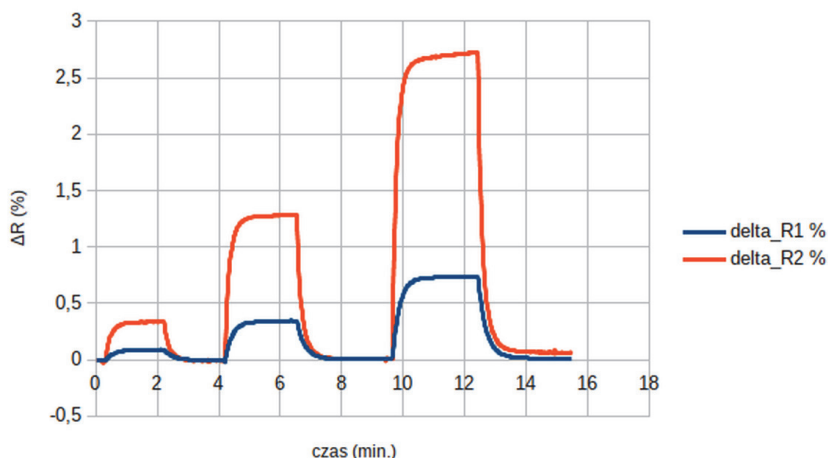


Rys. 2.32. Grzejnik w warstwie ITO z zaprogramowanym gradientem temperatury
Źródło: opracowanie własne.

Przeprowadzono badania nagrzewania grzejnika gradientowego, mierząc temperaturę w 2 różnych punktach meandra miniaturowymi termoparami (średnica 0,1 mm) oraz mierząc rezystancję sensora wytworzonego w warstwie ITO. Badania rozkładu temperatury wzdłuż grzejnika potwierdziły jego zgodność z zaprojektowaną charakterystyką nagrzewania. Zmiany rezystancji rezystorów termometrycznych wytworzonych w warstwie ITO są prawie identyczne, jak wyniki pomiarów temperatury za pomocą termopar. Przeprowadzone pomiary wykazały wysoką dynamikę zmian temperatury przy skokowej zmianie natężenia prądu.



a



b

Rys. 2.33. Charakterystyka nagrzewania grzejnika gradientowego przy przepływie prądu o skokowo zadanej wartości: a) pomiar temperatury pomierzony termoparami; b) pomiar temperatury jako zmiana rezystancji rezystorów termometrycznych wytworzonych w warstwie

Źródło: opracowanie własne.

Z porównania charakterystyk $\Delta T = f(t)$ oraz $\Delta R = f(t)$ wynika, że idea grzejnika gradientowego została w pełni realizowana. Zwraca uwagę duża wartość zmiany rezystancji sensora umożliwiającą akwizycję danych pomiarowych i sterowanie procesem nagrzewania.

2.2.3. Laserowe odwzorowanie kształtów w warstwach obwodów drukowanych

Badania nad laserowym wytwarzaniem wzorów w warstwach obwodów drukowanych są ciągle aktualne [67-69]. Metody te z pewnością nie zastąpią klasycznych metod wytwarzania obwodów drukowanych, ale mogą być bardzo przydatne w przypadku szybkiego prototypowania obwodu. Autor wraz z zespołem przeprowadził badania nad wykorzystaniem lasera światłowodowego generującego impulsy nanosekundowe do odwzorowania kształtów w różnych rodzajach laminatów. Wykorzystano 3 rodzaje laminatów:

- typowy laminat FR4 o grubości 1,5 mm, z warstwą Cu o grubości 35 μm ;
- laminat Duroid z dielektrykiem z kompozytu PTFE wzmocnionego włóknem szklanym o grubości 1 mm, z warstwą Cu o grubości 35 μm ;
- laminat Kapton, z warstwą Cu grubości 35 μm na folii poliimidowej o grubości 30 μm

Laminaty pokrywane były warstwą lakieru maskującego. Zaprojektowano i zweryfikowano doświadczalnie 3 metody laserowego zapisu kształtów w obwodach drukowanych (tab. 2.4). Metoda KAL polegała na ablacyjnym usuwaniu warstwy lakieru maskującego zgodnie z projektem obwodu. W drugim etapie przeprowadzano klasyczne trawienie chemiczne. W metodzie HAL usuwano warstwę lakieru maskującego, ale także częściowo warstwę metalizacji Cu, po czym stosowano chemiczne trawienie, aż do uzyskania pożądanego rysunku obwodu. Metoda BAL polegała na bezpośrednim usuwaniu warstwy maskującej oraz warstwy metalizacji. Parametry procesów zestawiono w tab. 2.4.

Tabela 2.4. Charakterystyka procesów laserowego zapisu kształtów w obwodach drukowanych

Nazwa procesu	Charakterystyka procesu
KAL – Klasyczna ablacja warstwy maskującej; dalsze trawienie chemiczne	Maska – lakier na bazie modyfikowanych silikonem żywic alkidowych; ablacja laserowa: $\lambda = 1065 \text{ nm}$, impulsy 15 – 55 ns; $f_{\text{rep}} = 90 - 290 \text{ kHz}$; $E_{\text{imp}} = 0,027 - 0,112 \text{ mJ}$; trawienie w roztworze nadsiarczanu sodu
HAL – Hybrydowa ablacja warstwy maskującej i częściowa warstwy Cu	Maska – lakier na bazie modyfikowanych silikonem żywic alkidowych; ablacja laserowa: $\lambda = 1065 \text{ nm}$, impulsy 15 – 55 ns; $f_{\text{rep}} = 90 - 290 \text{ kHz}$; $E_{\text{imp}} = 0,027 - 0,112 \text{ mJ}$; 3x skanowanie wiązką laserową; dalsze trawienie w roztworze nadsiarczanu sodu
BAL – Bezpośrednia ablacja warstwy maskującej oraz warstwy Cu	Maska – lakier na bazie modyfikowanych silikonem żywic alkidowych; ablacja laserowa: $\lambda = 1065 \text{ nm}$, impulsy 15 – 55 ns; $f_{\text{rep}} = 90 - 290 \text{ kHz}$; $E_{\text{imp}} = 0,027 - 0,112 \text{ mJ}$; skanowanie wiązką laserową 5÷8x

Źródło: opracowanie własne.

Jako wzór testowy wykorzystano element struktury metamateriałowej. Wyniki odwzorowania struktury z zastosowaniem metod: BAL, HAL oraz KAL pokazano na rys. 2.34.



Rys. 2.34. Laserowe odwzorowanie kształtów: a, b, c – laminat FR4;
d, e, f – laminat Duroid; g, h, i – laminat Kapton; a, d, e – metoda BAL;
b, e, h – metoda HAL; c, f, i – metoda KAL

Źródło: opracowanie własne.

Wytworzone struktury oceniano na podstawie wierności odwzorowania wymiarów oraz jakości odwzorowania kształtów. Według tych kryteriów jako metodę poprawnie odwzorowującą kształty i wymiary dla laminatów FR4 oraz Duroid uznano metodę BAL. W tych przypadkach odnotowano odwzorowanie wymiarów na poziomie 95%, poprawne odwzorowanie ostrych kątów oraz dobrą jakość krawędzi. Laserowa metoda wytwarzania wzorów na obwodach drukowanych

z wykorzystaniem lasera światłowodowego może być skutecznym narzędziem w przypadku szybkiego prototypowania i małych serii.

Literatura

- [1] Hon K. K. B., Li L., Hutchings I. M.: *Direct writing technology – Advances and developments*, CIRP Ann.-Manuf. Techn., Vol. 57, 2, 2008, pp. 601-620.
- [2] Chrisey D.B.: *The power of direct writing* (Review), Science, Vol. 289, 5481, 2000, pp. 879-881.
- [3] Gibson I., Rosen D., Stucker B.: *Direct Write Technologies* (Chapter), in Additive Manufacturing Technologies, Springer New York, 2nd edition, 2015, pp. 269-291.
- [4] Bohandy J., Kim B. F., Andrian F. J.: *Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser*, Journal of Applied Physics, Vol. 60, 1986, pp. 1538-1539.
- [5] Piqué A.: *The Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) process: origins and future directions*, Applied Physics A, Vol. 105, 3, 2011, pp. 517-528.
- [6] Han J., Jensen K.F.: *Combined experimental and modeling studies of laser-assisted chemical vapor deposition of copper from copper(I)-hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane*, Journal of applied physics, Vol. 75, 1994, pp. 2240-2250.
- [7] Chung J., Ko S., Bieri N. R., Grigoropoulos C. P., Poulikakos D.: *Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink*, Applied Physics Letter, Vol. 84, 2004, pp. 801-803.
- [8] Wehner M., Legewie F., Theisen B., Beyer E.: *Direct writing of gold and copper lines from solutions*, Applied Surface Science, Vol. 106, 1995, pp. 406-411.
- [9] Wee L.M., Li L.: *Multiple-layer laser direct writing metal deposition in electrolyte solution*, Applied Surface Science, Vol. 247, 2005, pp. 285-293.
- [10] Wang X.C., Zheng H.Y., Lim G.C.: *Laser induced copper electroless plating on polyimide with Q-switch Nd:YAG laser*, Applied Surface Science, Vol. 200, 2002, pp. 165-171.
- [11] Arnold C. B., Serra P., Piqué A.: *Laser direct-write techniques for printing of complex materials*, MRS Bulletin, Vol. 32, 1, 2007, pp. 23-31.
- [12] Nam C.H., Lee D., Hong D., Chung J.: *Manipulation of nano devices with optical tweezers*, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Vol. 10, 5, 2009, pp. 45-51.
- [13] Bonse J., Kruger J., Hohm S., Rosenfeld A.: *Femtosecond laser-induced periodic surface structures*, Journal of Laser Applications, Vol. 24, 2012, Article No. 042006.
- [14] Rumsby P., Harvey E., Thomas D., Rizvi N.: *Excimer laser patterning of thick and thin films for high density packaging*, Proceedings SPIE, Vol. 3184, 1997, pp. 176-185.
- [15] Arnold, C.B., Piqué, A.: *Laser direct-write processing*, MRS Bulletin, Vol. 32, 1, 2007, pp. 9-11.
- [16] Choi H., D. Farson, J. Bovatsek, A. Arai, D. Ashkenasi: *Direct-write patterning of indium-tin-oxide film by high pulse repetition frequency femtosecond laser ablation*, Applied Optics, Vol. 46, 23, 2007, pp. 5792-5799.
- [17] Chen M.-F., Chen Y.-P., Hsiao W.-T., Gu Z.-P.: *Laser direct write patterning technique of indium tin oxide film*, Thin Solid Films, Vol. 515, 24, 2007, pp. 8515-8518.

- [18] D'Alessandria M., Lasagni A., Mücklich F.: *Direct micro-patterning of aluminum substrates via laser interference metallurgy*, Applied Surface Science, Vol. 255, 5, 2008, pp. 3210-3216.
- [19] Bahnisch R., Gros W., Menschig A.: *Single-shot, high repetition rate metallic pattern transfer*, Microelectronics Engineering, Vol. 50, 1-4, 2000, pp. 541-546.
- [20] Grant-Jacob J.A., Mills B., Feinaeugle M., Oosterhuis G., Hoppenbrouwers M.B., Eason R.W.: *Micron-scale copper wires printed using femtosecond laser-induced forward transfer with automated donor replenishment*, Optical Materials Express, Vol. 3, 6, 2013, pp. 747-754.
- [21] Breckenfeld E., Kim H., Auyeung R.C.Y., Charipar N., Serra P., Pique A.: *Laser-induced forward transfer of silver nanopaste for microwave interconnects*, Applied Surface Science, Vol. 331, 2015, pp. 254-261.
- [22] Zergioti I.: *Laser printing of organic electronics and sensors*, Journal of Laser Micro Nanoengineering, Vol. 8, 1, 2013, pp. 30-34.
- [23] Rapp L., Serein-Spirau F., Lere-Porte J.P., Alloncle A.P., Delaporte P., Fages F., Videlot-Ackermann C.: *Laser printing of air-stable high performing organic thin film transistors*, Organic Electronics, Vol. 13, 10, 2012, pp. 2035-2041.
- [24] Morales M., Munoz-Martin D., Marquez A., Lauzurica S., Molpeceres C.: *Laser-Induced Forward Transfer Techniques and Applications*, in *Advances in Laser Materials Processing*, Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, 2018, pp. 339-379.
- [25] Gniotek K., Krucińska I.: *The basic problems of textronics*, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol. 12, 1, 2004, pp. 13-16.
- [26] Heo J.S., Eom J., Kim Y.-H., Park S.K.: *Recent Progress of Textile-Based Wearable Electronics: A Comprehensive Review of Materials, Devices, and Applications*, Small, Vol. 14, 3, 2018, Article no. 1703034.
- [27] Zeng W., Shu L., Li Q., Chen S., Wang F., Tao X.-M.: *Fiber-based wearable electronics: A review of materials, fabrication, devices, and applications*, Advanced Materials, Vol. 26, 31, 2014, pp. 5310-5336.
- [28] Castano L.M., Flatau A.B.: *Smart fabric sensors and e-textile technologies: A review*, Smart Materials and Structures, Vol. 23, 5, 2014, Article no. 053001.
- [29] Stoppa M., Chiolerio A.: *Wearable electronics and smart textiles: A critical review*, Sensors (Switzerland), Vol. 14, 7, 2014, pp. 11957-11992.
- [30] Leśnikowski J.: *Textile transmission lines in the modern textronic clothes*, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol. 89, 6, 2011, pp. 89-93.
- [31] Yamashita T., Takamatsu S., Miyake K., Itoh T.: *Fabrication and evaluation of a conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile*, Sensors and Actuators, A: Physical, Vol. 195, 2013, pp. 213-218.
- [32] Hegemann D., Amberg M., Ritter A., Heuberger M.: *Recent developments in Ag metallised textiles using plasma sputtering*, Materials Technology, Vol. 24, 1, 2009, pp. 41-45.
- [33] Pawlak R., Korzeniewska E., Stempień Z.: *Thin conductive structures on coated textiles*, (2016) 2016 Selected Issues of Electrical Engineering and Electronics, 3th Selected Issues of Electrical Engineering and Electronics, WZEE 2016; Rzeszow; Poland; 4-8 May 2016; Category number CFP1625V-ART; Code 125687.
- [34] Pawlak R., Korzeniewska E., Frydrysiak M., Zięba J., Tesiorowski L., Gniotek K., Stempień Z., Tokarska M.: *Using vacuum deposition technology for the manufacturing of electro-conductive layers on the surface of textiles*, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol. 91, 2, 2012, pp. 68-72.

- [35] Lacour S.P., Wagner S., Huang Z., Suo Z.: *Stretchable gold conductors on elastomeric substrates*, Applied Physics Letters, Vol. 82, 15, 2003, pp. 2404-2406.
- [36] Pawlak R., Korzeniewska E., Koneczny C., Hałgas B.: *Properties of thin metal layers deposited on textile composites by using the PVD method for textronic applications*, Autex Research Journal, Vol. 17, 3, 2017, pp. 229-237.
- [37] Pawlak R., Lebioda M., Tomczyk M., Rymaszewski J., Korzeniewska E., Walczak, M.: *Modelling and applications of conductive elements on textile materials*, COMPEL – The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering, Vol. 37, 5, 2018, pp. 1645-1656.
- [38] French S.D., Cameron M., Walker B.F., Reggars J.W., Esterman A.J.: *Superficial heat or cold for low back pain*, Cochrane database of systematic reviews, 2006, 1, Article no. CD004750.
- [39] Paeng D., Yoo J.-H., Yeo J., Lee D., Kim E., Ko S.H., Grigoropoulos C.P.: *Low-Cost Facile Fabrication of Flexible Transparent Copper Electrodes by Nanosecond Laser Ablation*, Advanced Materials, Vol. 27, 17, 2015, pp. 2762-2767.
- [40] Keplinger C., Sun J.-Y., Foo C.C., Rothmund P., Whitesides G.M., Suo Z.: *Stretchable, transparent, ionic conductors*, Science, Vol. 341, 6149, 2013, pp. 984-987.
- [41] Lu H., Ren X., Ouyang D., Choy W.C.H.: *Emerging Novel Metal Electrodes for Photovoltaic Applications*, Small, Vol. 14, 14, 2018, Article no. 1703140.
- [42] Hu L., Kim H.S., Lee J.-Y., Peumans P., Cui Y.: *Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes*: ACS Nano, Vol. 4, 5, 2010, pp. 2955-2963.
- [43] He L., Tjong S.C.: *Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications*, Materials Science and Engineering R: Reports, Vol. 109, 2016, pp. 1-101.
- [44] Layani M., Kamysny A., Magdassi S.: *Transparent conductors composed of nanomaterials*, Nanoscale, Vol. 6, 11, 2014, pp. 5581-5591.
- [45] Guo C.F., Ren Z.: *Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks*, Materials Today, Vol. 18, 3, 2015, pp. 143-154.
- [46] Ginley D., Hosono H., Paine D. (Editors.): *Handbook of Transparent Conductors*, Springer New York Heidelberg Dordrecht London 2011.
- [47] Dressel M., Gruner G.: *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2002.
- [48] Gao J., Kempa K., Giersig M., Akinoglu E.M., Han B., Li R.: *Physics of transparent conductors*, Advances in Physics, Vol. 65, 6, 2016, pp. 553-617.
- [49] Solieman A., Moharram A.H., Aegerter M.A.: *Patterning of nanoparticulate transparent conductive ITO films using UV light irradiation and UV laser beam writing*, Applied Surface Science, Vol. 256, 6, 2010, pp. 1925-1929.
- [50] Tseng S.-F., Hsiao W.-T., Huang K.-C., Chiang D., Chen M.-F., Chou C.-P.: *Laser scribing of indium tin oxide (ITO) thin films deposited on various substrates for touch panels*, Applied Surface Science, Vol. 257, 5, 2010, pp. 1487-1494.
- [51] Risch A., Hellmann R.: *Picosecond laser patterning of ITO thin films*, Physics Procedia, Vol. 12, 2, 2011, pp. 133-140.
- [52] Kim K. H., Kwon S. J., Mok H. S., Tak T. O.: *Laser direct patterning of indium tin oxide layer for plasma display panel bus electrode*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, 1, 2007, pp. 4282-4285.
- [53] Xiao S., Fernandes S.A., Ostendorf A.: *Selective patterning of ITO on flexible PET Substrate by 1064nm picosecond Laser*, Physics Procedia, Vol. 12, 2, 2011, pp. 125-132.

- [54] Račiukaitis G., Brikas M., Gedvilas M., Rakickas T.: *Patterning of indium-tin oxide on glass with picosecond lasers*, Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, pp. 6570-6574.
- [55] Chen M.-F., Chen Y.-P., Hsiao W.-T., Gu Z.-P.: *Laser direct write patterning technique of indium tin oxide film*, Thin Solid Films, Vol. 515, 24, 2007, pp. 8515-8518.
- [56] Park M., Chon B.H., Kim H.S., Jeoung S.C., Kim D., Lee J.-I., Chu H.Y., Kim H.R.: *Ultrafast laser ablation of indium tin oxide thin films for organic light-emitting diode application*, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 44, 2, 2006, pp. 138-146.
- [57] Molpeceres C., Lauzurica S., Ocña J.L., Gandía J.J., Urbina L., Cárabe J.: *Microprocessing of ITO and a-Si thin films using ns laser sources*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 15, 6, 2005, pp. 1271-1278.
- [58] Kim H.-J., Seo K.-W., Kim Y.H., Choi J., Kim H.-K.: *Direct laser patterning of transparent ITO-Ag-ITO multilayer anodes for organic solar cells*, Applied Surface Science, Vol. 328, 2015, pp. 215-221.
- [59] Heo J., Oh G.-T., Kwon S.J., Cho E.-S.: *Fabrication of transparent ITO-Ag-ITO electrodes on polyethylene terephthalate substrate by Nd:YVO4 laser direct patterning*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 645, 1, 2017, pp. 16-24.
- [60] Bovatsek J., Tamhankar A., Patel R.S., Bulgakov N.M., Bonse J.: *Thin film removal mechanisms in ns-laser processing of photovoltaic materials*, Thin.
- [61] Pawlak R., Lebioda M., Rymaszewski J., Szymanski W., Kolodziejczyk L., Kula P.: *A fully transparent flexible sensor for cryogenic temperatures based on high strength metallurgical graphene*, Sensors (Switzerland), Vol. 17, 1, 2017.
- [62] Gupta R., Rao K.D.M., Kiruthika S., Kulkarni G.U.: *Visibly Transparent Heaters*, ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 8, 20, 2016, pp. 12559-12575.
- [63] Pawlak R., Lebioda M.: *Electrical and thermal properties of heater-sensor microsystems patterned in TCO films for wide-range temperature applications from 15 K to 350 K*, Sensors (Switzerland), Vol. 18, 6, 2018, Article no. 1831.
- [64] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak, M.: *Ablation of selected conducting layers by fiber laser*, 13th International Sci. Conf. on Optical Sensors and Electronic Sensors; Lodz; Proceedings of SPIE – 9291, 2014, Article no. 92910P.
- [65] Lebioda M., Tomczyk M.: *Analysis of thermal and electrical properties of heating microsystems based on TCO layers*, Proceedings of the 24th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, MIXDES 2017, 8 August 2017, Article no 8005249, pp. 443-446.
- [66] Lebioda M., Pawlak R.: *Influence of cryogenic temperatures on electrical properties of structures patterned by a laser in ITO/Ag/ITO layers*, Physica Status Solidi (A), Applications and Materials Science, Vol. 213, 5, 2016, pp. 1150-1156 Solid Films, Vol. 518, 10, 2010, pp. 2897-2904.
- [67] Barbucha R., Tański M., Kocik M., Mizeraczyk J., Koziół G., Borecki J.: *Laser prototype system for creating high density patterns on PCB*, Proceedings of SPIE – 7131, 2009, Article number 71311.
- [68] Alwaidh A., Sharp M., French P.: *Laser processing of rigid and flexible PCBs*, Optics and Lasers in Engineering, Volume 58, July 2014, Pages 109-113.
- [69] Dupont F., Stoukatch S., Laurent P., Dricot S., Kraft M.: *355 nm UV laser patterning and post-processing of FR4 PCB for fine pitch components integration*, Optics and Lasers in Engineering, Volume 100, January 2018, Pages 186-194.

3. LASEROWE MIKROTECHNOLOGIE W SKALI 3D

Dominującym procesem wykorzystywanym w mikroobróbce 3D jest ablacja laserowa wywołana przez oddziaływanie impulsów o czasie trwania z zakresu nano- piko- lub femtosekund i częstotliwości powtarzania od kilku kHz do MHz. W zależności od rodzaju materiału oraz pożądanych wymiarów, dokładności i jakości powierzchni możliwe jest zastosowanie laserów z zakresu UV, widzialnego oraz podczerwieni, co jest uwarunkowane przede wszystkim absorpcją przez materiał promieniowania laserowego o określonej długości fali. Ogólnie można stwierdzić, że w przypadku materiałów nieprzezroczystych dla światła widzialnego i podczerwieni, takich jak metale, ceramika można stosować lasery CO₂ oraz Nd:YAG. Ablacyjną mikroobróbkę 3D materiałów przezroczystych w zakresie widzialnym i podczerwieni (np. materiałów optycznych) przeprowadza się z wykorzystaniem laserów UV – ekscymerowych lub Nd:YAG z konwersją na trzecią (355 nm) lub czwartą (266 nm) harmoniczną. W przypadku materiałów o niskim współczynniku absorpcji podobne wyniki, jakie zapewnia stosowanie wiązki laserowej z zakresu UV, można osiągnąć dzięki wykorzystaniu ultrakrótkich impulsów femtosekundowych.

Wytwarzanie elementów trójwymiarowych (3D) w mikroskali związane jest z rozwojem techniki mikrosystemów (MEMS, MEOMS, czujniki, sensory), a także z technologiami właściwymi dla mikroelektroniki, szczególnie w różnych systemach montażu i zamykania przyrządów w obudowach. Wiele elementów mikrosystemów dzięki świetnym właściwościom materiałowym wytwarzane jest z krzemu. Drugą ważną grupą materiałów, stosowanych jako podłoża izolacyjne podzespołów elektronicznych, obudowy, elementy systemów microfluidycznych są materiały ceramiczne, jak Al₂O₃, AlN.

Wykorzystanie impulsowej nano-, piko-, a ostatnio femtosekundowej wiązki laserowej jest obecnie standardem w laserowej mikroobróbce materiałów. Z praktycznego punktu widzenia istotne jest poznanie problemów związanych z mikroobróbką różnych materiałów półprzewodnikowych z wykorzystaniem różnych typów laserów. Wysoką wydajność takiej mikroobróbki można osiągnąć przez odpowiedni dobór prędkości skanowania i częstotliwości impulsów laserowych.

Prezentowane w literaturze badania doświadczalne laserowej mikroobróbki 3D w przeważającej większości przypadków dotyczyły potwierdzenia teoretycznych rozważań odnośnie do progu ablacji przy oddziaływaniu na materiały laserami o różnych parametrach [1-4]. W procesie, którego parametry nieznacznie odbiegają od wartości określających próg ablacji, praktycznie nie występują dodatkowe zjawiska wpływające na skuteczność usuwania materiału i czystość obrobionej powierzchni. Duża precyzja formowania prostych kształtów geometrycznych, np. pojedynczej linii (rowka) w wyniku takiej obróbki nie łączy się jednakże z dużą efektywnością procesu. W nielicznych publikacjach podejmowano zagadnienie jakości powierzchni lub rozważano problem ablacyjnej mikroobróbki większego obszaru lub prowadzącej do głębokiego ablacyjnego usuwania materiału

[3, 5-8]. Analiza prezentowanych wyników nie pozwalała na ich uogólnienie, ponieważ dotyczyły one najczęściej mikroobróbki z wykorzystaniem jednego rodzaju lasera i jednego rodzaju materiału. Wytwarzanie struktur 3D, nawet o wymiarach submilimetrycznych, wymaga wielokrotnego skanowania wiązki laserowej w warunkach wykraczających poza próg ablacji. Procesowi ablacji towarzyszą nowe zjawiska: osadzanie się choćby częściowe produktów ablacji, zmiana lokalna współczynnika absorpcji czy też oddziaływanie obłoku plazmowego. Dla opracowania technologii laserowego kształtowania elementów 3D w mikroskali niezbędny jest zatem zasób wiedzy o skuteczności i jakości głębokiej ablacji materiałów. Wyniki takich badań autora odnośnie do materiałów półprzewodnikowych i ceramicznych oraz w ograniczonym zakresie metali przedstawiono w niniejszym rozdziale. Mikroobróbkę zrealizowano dla szerokiego zakresu parametrów procesu, zapewniających dużą efektywność i jakość akceptowalną do konkretnych zastosowań.

Tabela 3.1. Charakterystyka laserów zastosowanych w mikroobróbce 3D

Rodzaj i model urządzenia laserowego	Długość fali (nm)	Czas trwania impulsu	Częstotliwość powtarzania impulsów	Moc średnia wiązki (max)	Prędkość skanowania (mm/s)
Laser nanosekundowy red Energy G3.1 SM (SPI)	1062	15-220 ns	35-1000 kHz	20 W	10-6000
Laser pikosekundowy TruMicro 5325 (Trumpf)	343	6,2 ps	400; 200; 100; 50 kHz	5 W	100-5000
Laser femtosekundowy IMP PAN Gdańsk	343	500 fs	200 kHz	5,5 W	20-1000
Laser milisekundowy Kwant 15	1064	1-4 ms	10 Hz	180 W	1-20

Źródło: opracowanie własne.

Badania obejmowały bezpośrednią mikroobróbkę laserową (BML) krzemu i arsenku galu oraz ceramiki alundowej i cyrkonowej. Wykorzystano impulsową wiązkę laserową o czasie trwania impulsu z zakresu nanosekundowego, pikosekundowego i femtosekundowego, w ograniczonym zakresie milisekundowego. Zastosowano wiązkę laserową o długości fali z zakresu bliskiej podczerwieni (IR) oraz nadfioletu (UV). Parametry urządzeń laserowych zastosowanych w badaniach przedstawiono w tab. 3.1.

Badania przeprowadzono na 3-calowych płytkach krzemowych o odmiennym typie domieszkowania („p” oraz „n”) oraz różnej orientacji krystalograficznej (<100> oraz <111>). W przypadku GaAs badania dotyczyły płytek 2 calowych.

W badaniach materiałów ceramicznych zastosowano płytki ceramiki alundowej 95% o wymiarach 40×50 mm, o grubości 0,8 mm. Płytki ceramiki cyrkonowej miały wymiary 10×20 mm i grubość 2 mm.

W celu określenia skuteczności mikroobróbki dla zmiennych warunków procesu (energia impulsu, częstotliwość powtarzania, prędkość skanowania) oraz różnej liczby powtórzeń wykonano pomiary głębokości ablacji z dokładnością $\pm 1 \mu\text{m}$ wykorzystując mikroskop spiralny. Badania skuteczności obróbki przeprowadzono w każdym przypadku dla minimum 3 płytek.

Badania jakości mikroobróbki obejmowały obserwacje pól o wymiarach 3×3 mm lub 3×4 mm poddanych obróbce ablacyjnej, z wykorzystaniem mikroskopii optycznej (mikroskop stereoskopowy Neophot 21), mikroskopii elektronowej SEM (mikroskop HitachiS-4200 z systemem mikroanalizy Noran 4500). Badania profili powierzchni wykonano za pomocą mikroskopu konfokalnego (mikroskop MA200 z przystawką konfokalną f-my Nikkon) lub profilometru SurfTest SJ-410 f-my Mitutoyo (w przypadku płytek ceramicznych poddanych obróbce laserem piko- oraz femtosekundowym).

3.1. Skuteczność i jakość ablacyjnej mikroobróbki materiałów półprzewodnikowych

Na potrzeby techniki mikrosystemów, w szczególności do wytwarzania trójwymiarowych elementów krzemowych, zostały w pełni zaadoptowane i rozwinięte znane z technologii mikroelektroniki półprzewodnikowej metody przestrzennego kształtowania elementów za pomocą trawienia chemicznego na mokro [9, 10]. Badania podsumowane w tym rozdziale miały odpowiedzieć na pytanie, w jakim stopniu bezpośrednia mikroobróbka laserowa może być zastosowana, przynajmniej w wybranych przypadkach, do wytwarzania elementów 3D.

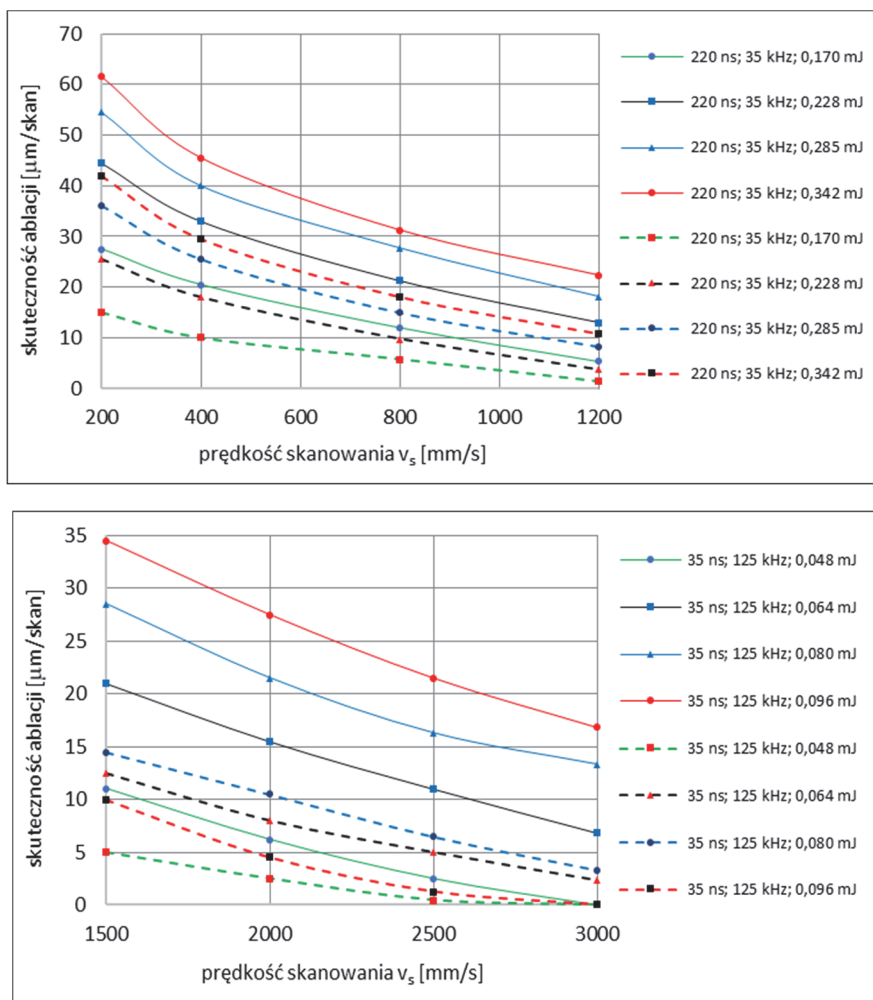
Badania przeprowadzone na 3-calowych płytkach krzemowych o odmiennym typie domieszkowania: typu „p” $<100>$ oraz typu „n” $<111>$ nie wykazały istotnej różnicy w efektach mikroobróbki. W przypadku GaAs badania dotyczyły płytek 2-calowych z materiału niedomieszkowanego oraz domieszkowanego typu „p”. Również nie zaobserwowano istotnej różnicy w efektach mikroobróbki laserowej niedomieszkowanego monokrystalicznego GaAs oraz domieszkowanego typu p (domieszka Zn).

3.1.1. Skuteczność i jakość mikroobróbki krzemu

Mikroobróbka impulsami nanosekundowymi

Bezpośrednią mikroobróbkę krzemu impulsami nanosekundowymi przeprowadzono na standardowych płytkach krzemowych 3” polerowanych jednostronnie, co pozwoliło na zbadanie wpływu jakości powierzchni absorbującej wiązkę laserową. W badaniach użyto dwa rodzaje krzemu: o orientacji $<100>$ typu „p” oraz o orientacji $<111>$ typu „n”, jako podatnych w drastycznie różnym stopniu

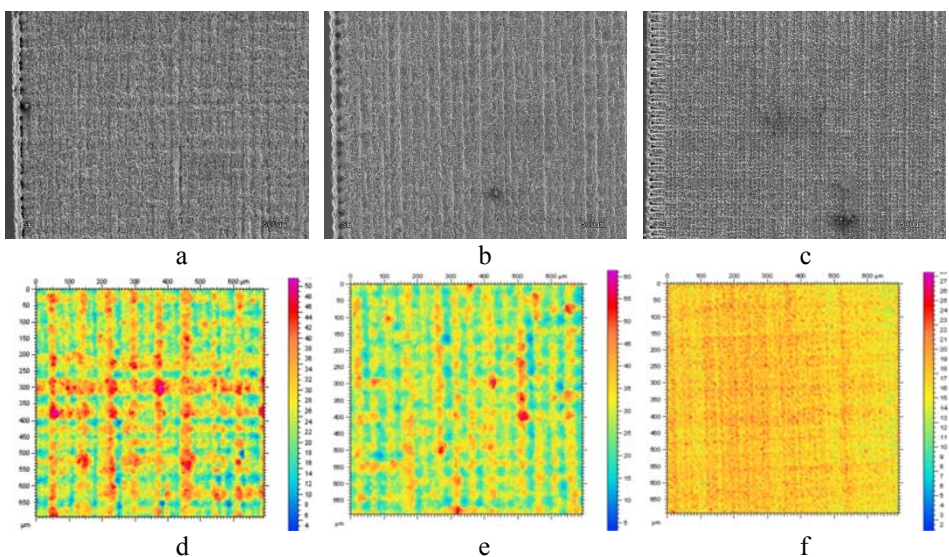
na tradycyjne trawienie mokre. Zależność skuteczności ablacji wglębnej krzemu od różnych parametrów procesu pokazano na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Wpływ energii impulsu i hatchingu: linia ciągła – $h = 10$ μm; linia przerywana – $h = 20$ μm; a – impulsy 220 ns; b – impulsy 35 ns
Źródło: opracowanie własne.

Z przeprowadzonych badań doświadczalnych wynika, że wiązka laserowa z impulsami nanosekundowymi z łatwością usuwa warstwy krzemu. Bardzo dużą szybkość procesu nawet trudno porównywać do metody trawienia mokrego, czy suchego plazmowego. Dysponując szerokim zakresem czasów trwania impulsów (15-220 ns) można zmieniać szybkość usuwania materiału w bardzo szerokich granicach, od ułamka mikrometra na 1 skan wiązki laserowej dla czasów krótkich i dużych prędkości, do kilkudziesięciu mikrometrów dla

impulsów najdłuższych (rys. 3.1). Bardzo ważne, że nie stwierdzono prawie żadnych różnic odnośnie do skuteczności ablacji pomiędzy badanymi rodzajami krzemu („p” <100> oraz „n” <111>), a ten problem występuje niezwykle ostro w trawieniu mokrym. Nieco mniejsze wartości skuteczności ablacji dla krzemu „n” <111>) wystąpiły dla małych wartości energii impulsów, co mogło wynikać ze stanu powierzchni. Skuteczność ablacji (głębokość obliczona na 1 skan) zależy od liczby powtórzeń. Ma to związek ze zmieniającymi się warunkami sprzężenia energetycznego promieniowania laserowego z obszarami powierzchni zmienionymi, z punktu widzenia rzeczywistej absorpcji, przez poprzednie przejścia wiązki. Dla mniejszych wartości energii impulsów zwiększenie krotności obróbki wpływa na pewne zwiększenie skuteczności. Ze wzrostem wartości energii impulsów skuteczność przestaje być wrażliwa na liczbę powtórzeń. Istotnym parametrem jest wartość hatchingu h (przesunięcia sąsiednich linii skanowania). Zwiększenie h od 10 μm do 20 μm skutkuje prawie dwukrotnym zmniejszeniem skuteczności usuwania warstwy.



Rys. 3.2. Jakość powierzchni krzemu po obróbce ablacyjnej, obrazy mikroskopowe SEM (u góry) oraz mapping chropowatości (u dołu): a) $t_i = 220$ ns, $v_{\text{skan}} = 400$ mm/s, $E_i = 228$ μJ , $h = 10$ μm ; b) $t_i = 220$ ns, $v_{\text{skan}} = 800$ mm/s, $E_i = 342$ μJ , $h = 20$ μm ; c) $t_i = 35$ ns, $v_{\text{skan}} = 2200$ mm/s, $E_i = 96$ μJ , $h = 20$ μm

Źródło: opracowanie własne.

Głębokość ablacji maleje nieliniowo przy zwiększaniu prędkości skanowania. Charakter tej zależności zmienia się od hiperbolicznego do liniowego dla średnich i dużych wartości energii impulsu, dla małych wartości energii zależność ta ma bardziej złożony charakter. Dla małych wartości prędkości skanowania (200–400 mm/s) obserwuje się silne efekty termiczne, którym towarzyszy intensywne osadzanie się produktów erozji w postaci SiO_2 .

Analiza profili chropowości dla wszystkich zbadanych wariantów parametrów procesu (przykład – mapping powierzchni na rys. 3.2d,e,f) prowadzi do ogólnych wniosków odnośnie ablacji wgłębnej krzemu impulsami nanosekundowymi. Większa wartość hatchingu powoduje wyraźne zaznaczenie się falistości profilu powierzchni. Zmniejszenie energii impulsu, skrócenie czasu trwania i wzrost częstotliwości bardzo korzystnie wpływają na poprawę jakości powierzchni (tab. 3.2 i tab. 3.3).

Tabela 3.2. Parametry powierzchni krzemu po ablacji impulsami 220 ns

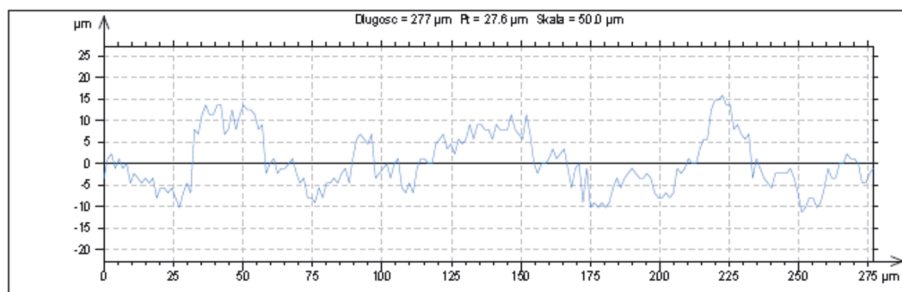
Rodzaj krzemu	„p” <100>			„p” <100>			„n” <111>		
Warunki procesu	228 μJ; 220 ns; 35 kHz; 800 mm/s			342 μJ; 220 ns; 35 kHz; 800 mm/s			342 μJ; 220 ns; 35 kHz; 800 mm/s		
hatching	10 μm	20 μm	30 μm	10 μm	20 μm	30 μm	10 μm	20 μm	30 μm
R _a	2,9	4,38	4,36	2,4	2,85	1,78	4,86	2,90	2,08
R _z	14,9	19	23	14,7	15,8	11,6	22,1	16,8	15,8
S	21,3	9,75	3,75	31,25	18,0	11,50	31,0	17,75	10,25
R _a – odchylenie średnie arytmetyczne profilu chropowości.; R _z – maksymalna wysokość profilu chropowości.; S – skuteczność (głębokość) ablacji na 1 skan									

Źródło: opracowanie własne.

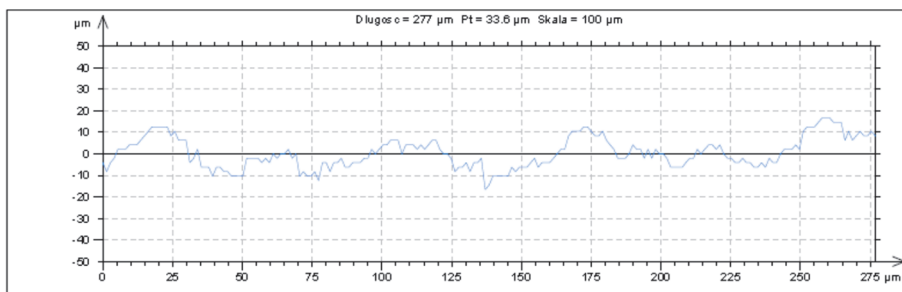
Tabela. 3.3. Parametry powierzchni krzemu po ablacji impulsami 35 ns

Rodzaj krzemu	„p” <100>			„p” <100>			„n” <111>		
Warunki procesu	64 μJ; 35 ns; 125 kHz; 2500 mm/s			96 μJ; 35 ns; 125 kHz; 2500 mm/s			96 μJ; 35 ns; 125 kHz; 2500 mm/s		
hatching	10 μm	20 μm	30 μm	10 μm	20 μm	30 μm	10 μm	20 μm	30 μm
R _a	1,14	1,33	2,57	1,84	1,51	1,73	1,4	2,23	5,13
R _z	6,9	9,2	16,1	12,1	10,4	13,2	9,77	20,7	29,3
S	13	6	1	22,5	10,8	6	13,3	7	4,3

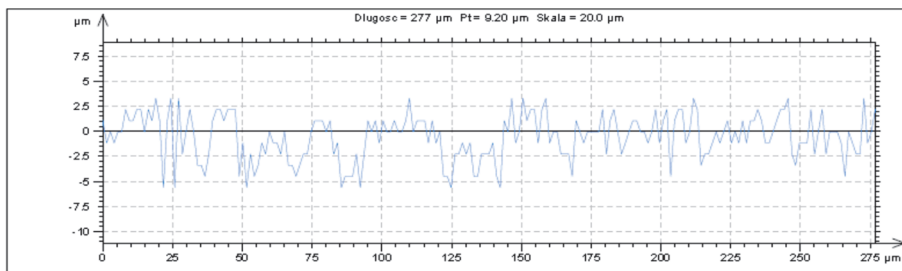
Analiza jakości powierzchni wskazała, że porównanie parametru R_a nie jest dostatecznym wskaźnikiem jakości powierzchni, należy uwzględnić także wysokość profilu chropowości.



a



b



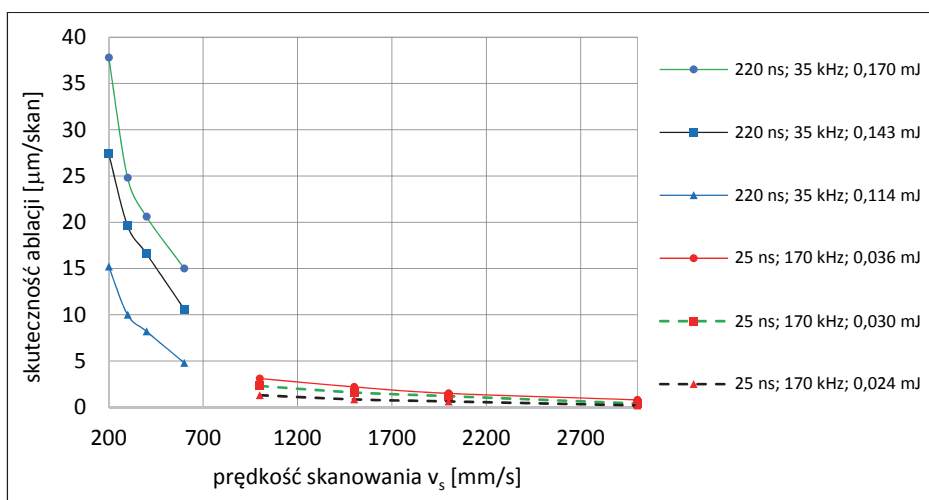
c

Rys. 3.3. Profile chropowości powierzchni krzemu po ablacyjnej obróbce wgłębnej:
a) $t_i = 220$ ns, $v_{\text{skan}} = 200$ mm/s, $E_i = 432$ μ J; b) $t_i = 220$ ns, $v_{\text{skan}} = 800$ mm/s, $E_i = 432$ μ J;
c) $t_i = 35$ ns, $v_{\text{skan}} = 3000$ mm/s, $E_i = 96$ μ J (inna skala wysokości na rys. a, b c)

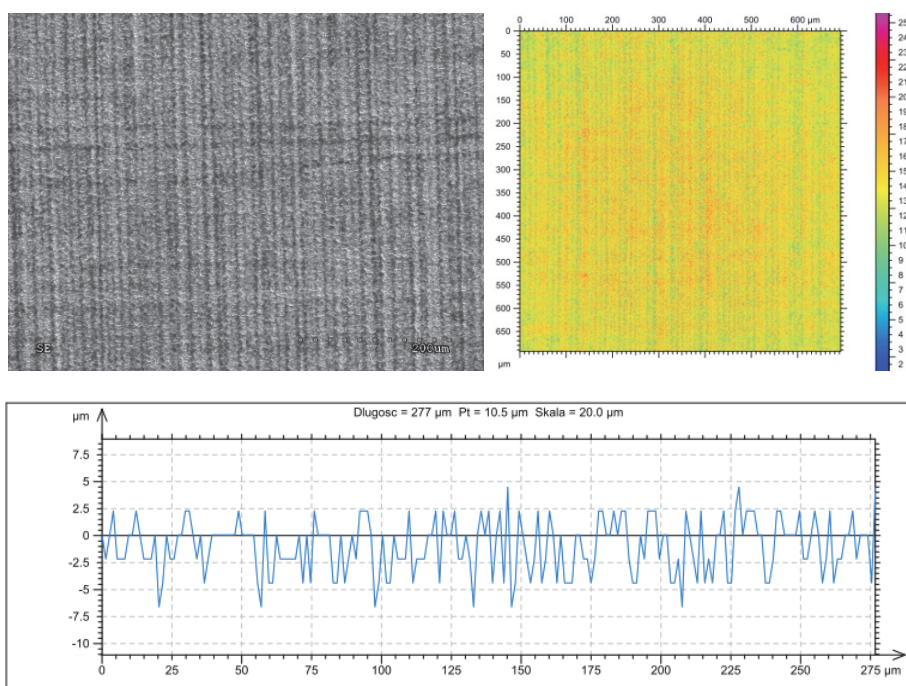
Źródło: opracowanie własne.

3.1.2. Skuteczność i jakość mikroobróbki GaAs

Obróbkę BML arsenku galu zrealizowano dla średniej mocy wiązki laserowej 3; 4; 5; 6 W i impulsów o czasie trwania 200 lub 25 ns. Dla poszczególnych wartości mocy średniej zmieniano prędkość w zakresie 200-600 mm/s dla impulsów 200 ns oraz w zakresie 1000-3000 mm/s dla impulsów 25 ns. Zależności skuteczności ablacji od zmiennych warunków procesu przedstawiono na rys. 3.4, a na rys. 3.5 charakterystykę jakości powierzchni GaAs po mikroobróbce laserem nanosekundowym.



Rys. 3.4. Skuteczność ablacji GaAs impulsami nanosekundowymi
Źródło: opracowanie własne



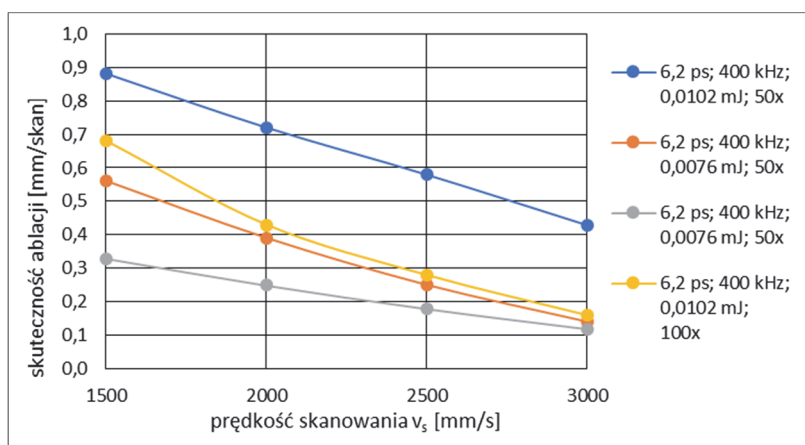
Rys. 3.5. Najlepsza uzyskana jakość ablacji wgłębnej GaAs, $E_i = 30 \mu\text{J}$, $h = 10 \mu\text{m}$, $f = 170 \text{ kHz}$, $t_i = 35 \text{ ns}$, $v_{\text{skan}} = 1000 \text{ mm/s}$: a) obraz mikroskopowy SEM powierzchni; b) mapping chropowatości; c) profil chropowatości
Źródło: opracowanie własne.

Mikroobróbka wgłębna arsenku galu okazała się niezwykle skuteczna. Wynika to ze specyficznych właściwości fizyko cieplnych tego materiału. Dyfuzyjność temperaturowa GaAs jest prawie 3-krotnie niższa w porównaniu do krzemu, niższa jest również o 170 K temperatura topnienia. Podobne wartości skuteczności ablacji uzyskano dla GaAs przy zastosowaniu wiązki laserowej o prawie 3 razy mniejszej mocy średniej niż w przypadku Si. W literaturze można odnaleźć artykuły zajmujące się ablacją GaAs z punktu widzenia nanoszenia warstw lub wytwarzania nanocząstek [11, 12] czy wytwarzania nanostruktur poprzez ablację laserem femtosekundowym [13-15]. Na szczególne podkreślenie zasługuje uzyskanie bardzo dobrych jakościowo powierzchni. Dla impulsów o czasie trwania 220 ns małą wartość R_a poniżej 1 μm uzyskano dla większych prędkości (600 mm/s), przy dużej skuteczności ablacji powyżej 10 $\mu\text{m}/\text{skan}$. Maksymalna wysokość nierówności profilu nie przekraczała na ogół 2,5 μm . Dla krótkich czasów trwania impulsów (35ns) przy dobrej skuteczności (0,5-2,5 $\mu\text{m}/\text{skan}$) uzyskano jeszcze lepsze parametry jakości powierzchni (rys. 3.5).

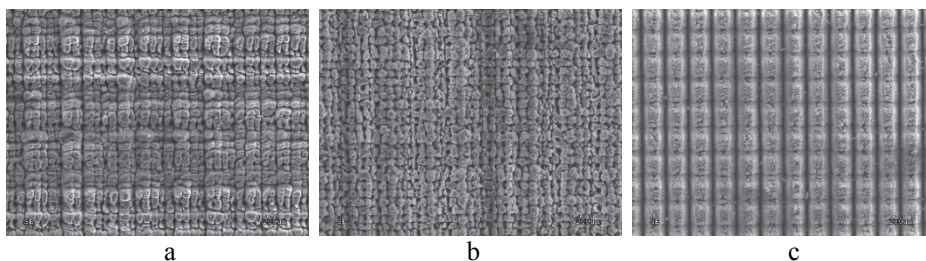
3.1.3. Mikroobróbka krzemu impulsami piko- i femtosekundowymi w zakresie UV

W badaniach wykorzystano laser TruMicro 5325 (Trumpf) generujący wiązkę impulsową w zakresie UV (343nm) o max. mocy średniej 5 W i stałym czasie trwania impulsu 6,2 ps. Przy maksymalnej częstotliwości powtarzania 400 kHz odpowiada to max. energii impulsu 12,7 μJ . Badania przeprowadzono wg dwu wariantów zmiennych parametrów. W pierwszym, przy stałej maksymalnej częstotliwości impulsów (400 kHz), zmieniano moc średnią wiązki poprzez obniżanie energii impulsów. W drugim obniżano częstotliwość powtarzania impulsów (400 i 200 kHz), przy stałej energii maksymalnej impulsów, co skutkowało zmianami mocy średniej.

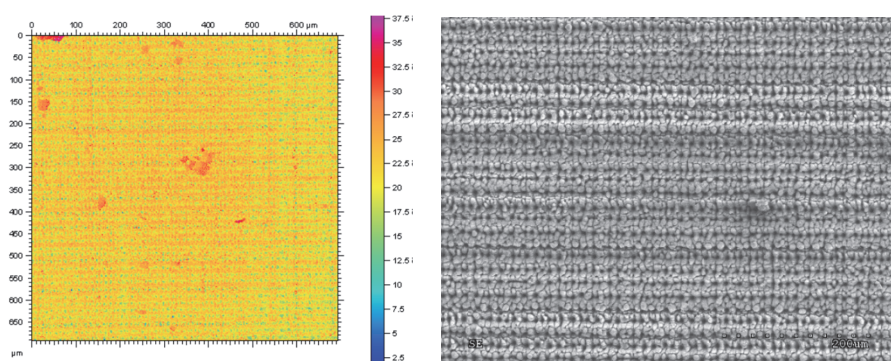
Skuteczność mikroobróbki impulsami pikosekundowymi, po uwzględnieniu proporcji średniej mocy wiązki, jest prawie o rząd mniejsza w porównaniu do ablacji wiązką nanosekundową i wynosi ok. 1 $\mu\text{m}/\text{skan}$. We wszystkich przedstawionych przypadkach zwiększająca się liczba powtórzeń mniej niż proporcjonalnie pogłębia obszar drążony, a zmiana skuteczności ablacji w funkcji prędkości skanowania jest prawie liniowa. Impulsy pikosekundowe oddziałują bardzo punktowo, dlatego wartości hatchingu większe niż połowa średnicy zogniskowanej wiązki nie zapewniają ablacji całej powierzchni; powstają rowki, których rozstaw powiększa się coraz bardziej dla większych wartości h oraz większej prędkości skanowania. Taką właściwość wiązki pikosekundowej można zaadoptować do strukturyzacji powierzchni. Oddziaływaniu impulsów pikosekundowych przy małych prędkościach i małej wartości hatchingu towarzyszy silne utlenianie, hamujące pogłębianie ablacji przez kolejne skany.



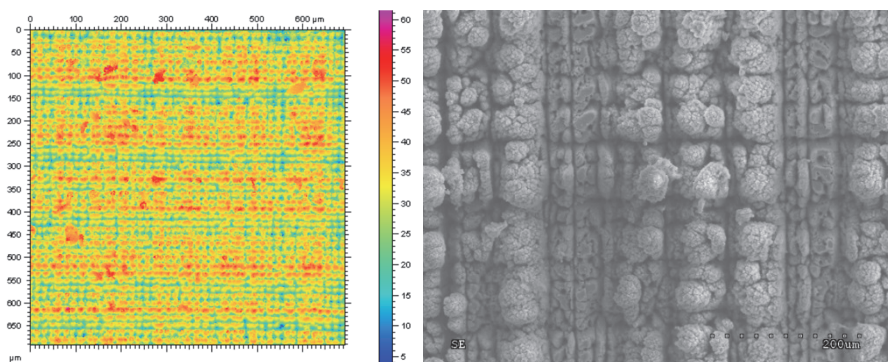
Rys. 3.6. Skuteczność ablacji krzemu impulsami pikosekundowymi w zakresie UV
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.7. Obrazy mikroskopowe SEM powierzchni krzemu „p”<100> po bezpośredniej ablacyjnej obróbce laserem pikosekundowym ($E_i = 10,2 \mu\text{J}$, 400kHz) dla różnych parametrów procesu: hatching – (a, b – $5 \mu\text{m}$; c – $10 \mu\text{m}$); prędkość skanowania – (a – 1500 mm/s; b – 2000 mm/s; c1 – 2500 mm/s; krotność obróbki 100x)
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.8. Jakość powierzchni krzemu „p”<100> po bezpośredniej ablacyjnej obróbce laserem pikosekundowym, $E_i = 5,1 \mu\text{J}$, 400kHz, 2W: mapping chropowatości, obraz SEM, i profil chropowatości, $v_{\text{skan}} = 3000 \text{ mm/s}$
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.9. Jakość powierzchni krzemu „p”<100> po bezpośredniej ablacyjnej obróbce laserem pikosekundowym, $E_i = 10,2 \mu\text{J}$, 200kHz, 2W: mapping chropowatości, obraz SEM, (przed usunięciem osadów erozji) i profil chropowatości, $v_{\text{skan}} = 600 \text{ mm/s}$
Źródło: opracowanie własne.

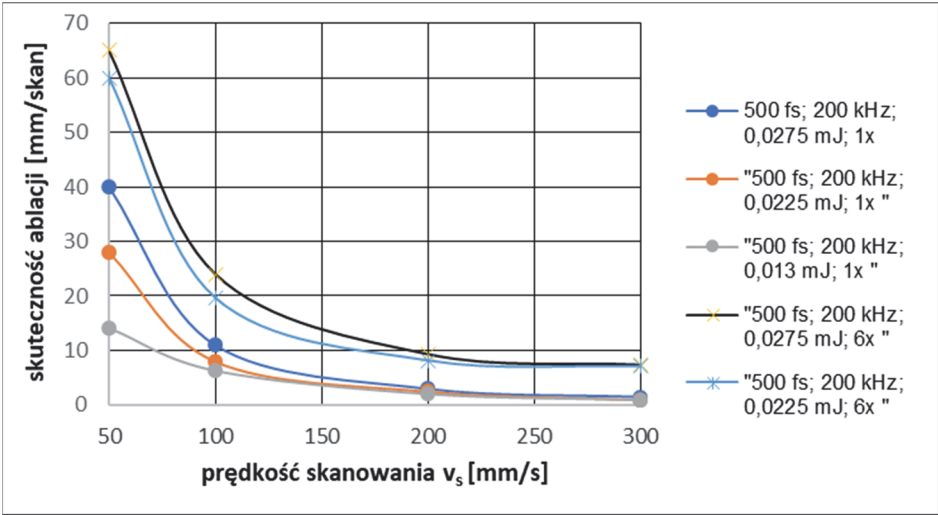
Tabela 3.4. Parametry powierzchni krzemu po ablacji impulsami pikosekundowymi

Parametry obróbki	Ra [μm] Odchylenie średnie arytmetyczne profilu chropowatości			Rz [μm] Maksymalna wysokość profilu chropowatości.		
	2000 mm/s	2500 mm/s	3000 mm/s	2000 mm/s	2500 mm/s	3000 mm/s
$E_i = 12,7 \mu\text{J}$ 400 kHz	3,19	2,92	1,96	19,9	22,1	12,6
$E_i = 5,1 \mu\text{J}$ 400 kHz	0,767	1,07	0,73	7,35	9,45	6,30
	600 mm/s	800 mm/s	1200 mm/s	600 mm/s	800 mm/s	1200 mm/s
$E_i = 12,7 \mu\text{J}$ 200 kHz	1,69	3,17	3,58	13,7	22,1	25,2

Źródło: opracowanie własne.

Badania ablacji wgłębnej impulsami femtosekundowymi (500 fs) przeprowadzono dla różnych wartości energii impulsu – 27,5; 22,5 oraz 13 μJ . Wiązka lasera femtosekundowego zogniskowana była do obszaru o średnicy 26 μm . Skuteczność ablacji krzemu impulsami femtosekundowymi jest znacznie większa niż pikosekundowymi, ale wyraźnie mniejsza niż impulsami nanosekundowymi. Różnice te występują zwłaszcza w zakresie mniejszych energii impulsów. Skuteczność ablacji maleje szybko przy zwiększeniu prędkości skanowania powyżej 50 mm/s. Bardzo ciekawe spostrzeżenie dotyczy wzrostu skuteczności ablacji (w przeliczeniu na 1 skan) przy wielokrotnym skanowaniu (rys. 3.10). Takiego efektu nie obserwowano dla oddziaływania impulsów nanosekundowych i pikosekundowych. Pomimo bardzo krótkiego czasu trwania impulsu widoczny jest efekt kumulacji ciepła. Wraz z powtarzającym się skanowaniem wzrasta temperatura, co w przypadku krzemu bardzo silnie zwiększa absorpcję i przyczynia się do pogłębionej ablacji.

Jakość powierzchni krzemu po mikroobróbce femtosekundowej jest wysoka (rys. 3.11). Profil chropowatości pokazuje bardzo dużą równomierność, wysokość mikronierówności nie przekracza 10 μm (tab. 3.5). Gorszą jakościowo powierzchnię otrzymuje się dla większych wartości hatchingu i mniejszych prędkości skanowania. Dla dużej wartości energii impulsu, małej prędkości i małej wartości hatchingu ujawnia się silny wpływ osadzania się tlenków.

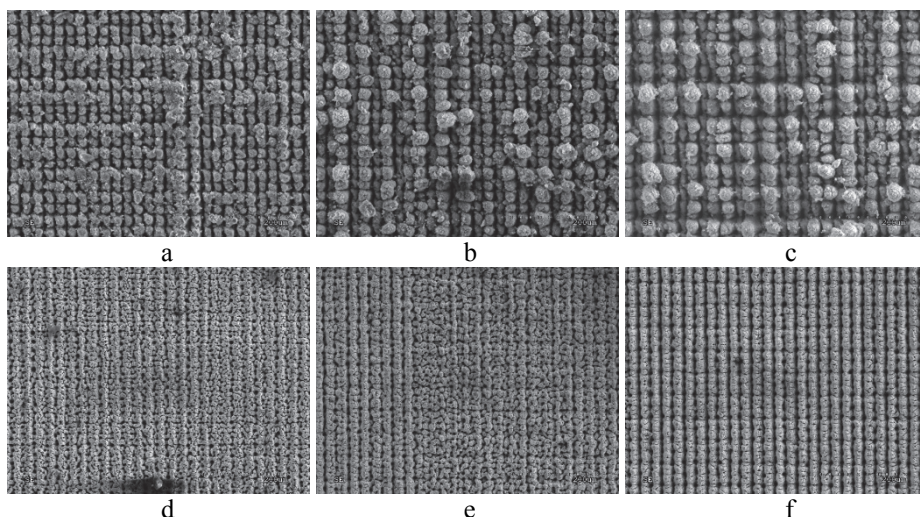


Rys. 3.10. Skuteczność ablacji krzemu impulsami femtosekundowymi
Źródło: opracowanie własne.

Tabela 3.5. Parametry powierzchni krzemu po ablacji impulsami femtosekundowymi

Parametry obróbki	R_a [μm] Odchylenie średnie arytmetyczne profilu chropowatości			R_z [μm] Maksymalna wysokość profilu chropowatości.		
	50 mm/s	100 mm/s	200 mm/s	50 mm/s	100 mm/s	200 mm/s
	50 mm/s	100 mm/s	200 mm/s	50 mm/s	100 mm/s	200 mm/s
E _i = 22,5 μJ H = 5 μm	7,55	7,14	7,39	34,6	38,9	36,8
E _i = 22,5 μJ H = 10 μm	11,1	5,1	4,95	62	28,4	26,3
E _i = 27,5 μJ H = 5 μm	7,97	6,44	2,54	37,8	39,9	15,8
E _i = 27,5 μJ H = 10 μm	9,61	5,73	3,54	46,2	28,4	22,1

Źródło: opracowanie własne.



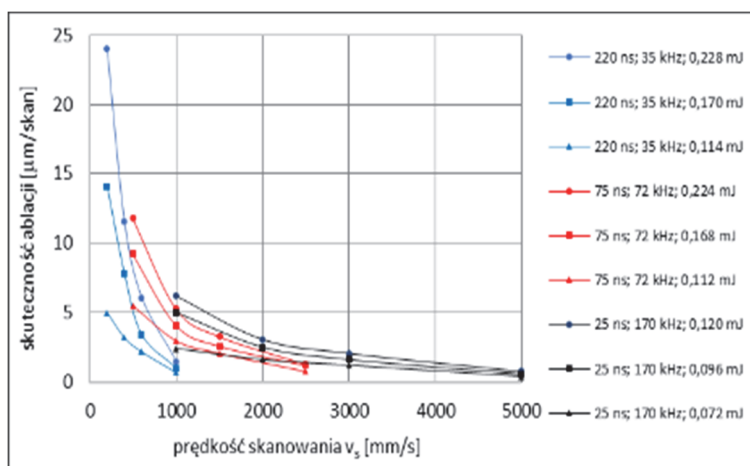
Rys. 3.11. Obrazy mikroskopowe SEM powierzchni krzemu „p”<100> po bezpośredniej ablacyjnej obróbce laserem femtosekundowym, $E_i = 22,5\mu\text{J}$, 200kHz dla różnych parametrów procesu: hatching – (a, b, c – $10\mu\text{m}$; d, e, f – $5\mu\text{m}$); prędkość skanowania – (a, b, c – 50 mm/s; d,e,f – 200 mm/s); krotność obróbki (a, d – $1\times$; b, e – $3\times$; c, f – $6\times$)
Źródło: opracowanie własne.

3.1.4. Skuteczność i jakość mikroobróbki ceramiki

Mikroobróbka materiałów ceramicznych stanowi pewien problem dla technologii laserowych. Większość ceramiek silnie rozprasza padającą wiązkę laserową, co ogranicza możliwość lokalizacji obszaru oddziaływania. Materiały ceramiczne wykazują naturalną skłonność do pęknięcia termicznego, co stoi w sprzeczności z kilkakrotnie wyższą wartością progu ablacji niż dla metali. Warunki obróbki wymagają zatem starannego określenia czasu trwania impulsu oraz długości fali wiązki laserowej, by uniknąć intensywnego rozwinięcia się obłoku plazmowego, który stanowi radiacyjne źródło ciepła działające dłużej niż impuls laserowy.

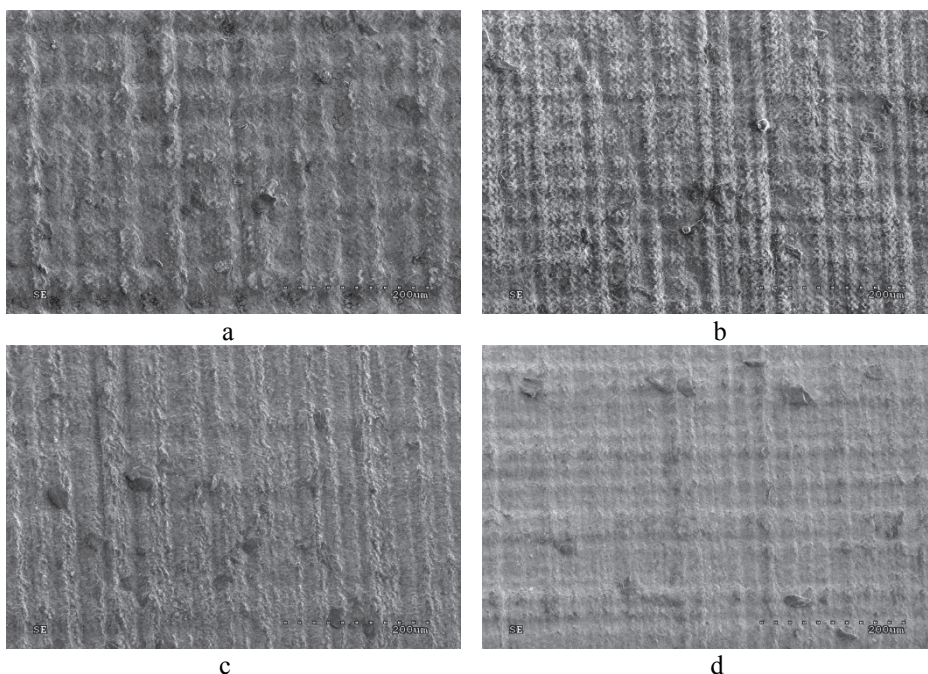
Mikroobróbka ceramiki cyrkonowej impulsami nanosekundowymi

Na uwagę zasługuje bardzo mała wartość konduktywności cieplnej, ok. 10 razy mniejsza w porównaniu do ceramiki alundowej. Ma to korzystny wpływ na laserową obróbkę tego materiału. Ewaluacja płytek ceramiki cyrkonowej wykazała jej bardzo dobrą podatność na ablacyjne działanie wiązki laserowej nanosekundowej. Uzyskane wartości skuteczności ablacji są bardzo duże i powtarzalne. Dla najmniejszych prędkości zauważyć można szczególnie dużą skuteczność, która dla większych prędkości skanowania staje się prawie liniowo zależna od prędkości skanowania.



Rys. 3.12. Skuteczność ablacji ceramiki cyrkonowej impulsami nanosekundowymi
Źródło: opracowanie własne.

W przypadku najmniejszych prędkości skanowania (200 mm/s) powierzchnia pokrywała się produktami erozji, które zmniejszały skuteczność procesu.



Rys. 3.13. Obrazy mikroskopowe SEM powierzchni ceramiki cyrkonowej po bezpośredniej obróbce laserowej: a) $t_i = 220$ ns, $E_i = 170$ μ J; $v_s = 200$ mm/s, $f = 35$ kHz; b) $t_i = 220$ ns; $E_i = 170$ μ J; $v_s = 400$ mm/s, $f = 35$ kHz; c) $t_i = 75$ ns, $E_i = 224$ μ J; $v_s = 800$ mm/s, $f = 75$ kHz; d) $t_i = 75$ ns, $E_i = 224$ μ J; $v_s = 1200$ mm/s, $f = 75$ kHz

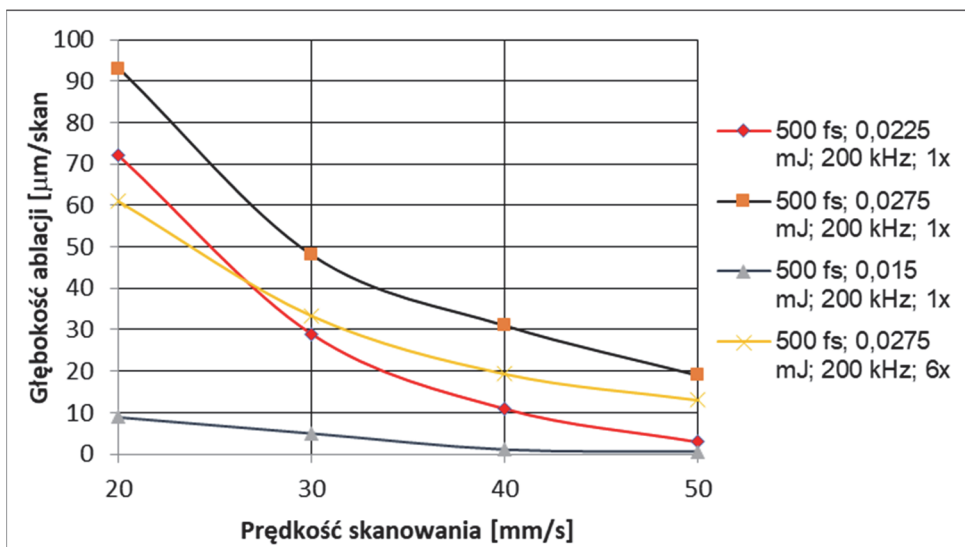
Źródło: opracowanie własne.

Zarówno obrazy mikroskopowe optyczne, jak i SEM pokazują jednorodność powierzchni ceramiki cyrkonowej po obróbce laserowej, o nierównościach zmierzonych profilometrem o wysokości $< 10 \mu\text{m}$. Ze względu na swoje wybitne właściwości wytrzymałościowe i termiczne ceramika cyrkonowa może być dobrym materiałem na elementy mikrosystemów pracujące w ekstremalnych warunkach. Kształtowanie laserowe elementów 3D z ceramiki cyrkonowej wydaje się rozwiązaniem bardzo skutecznym.

Mikroobrobka ceramiki alundowej impulsami femtosekundowymi

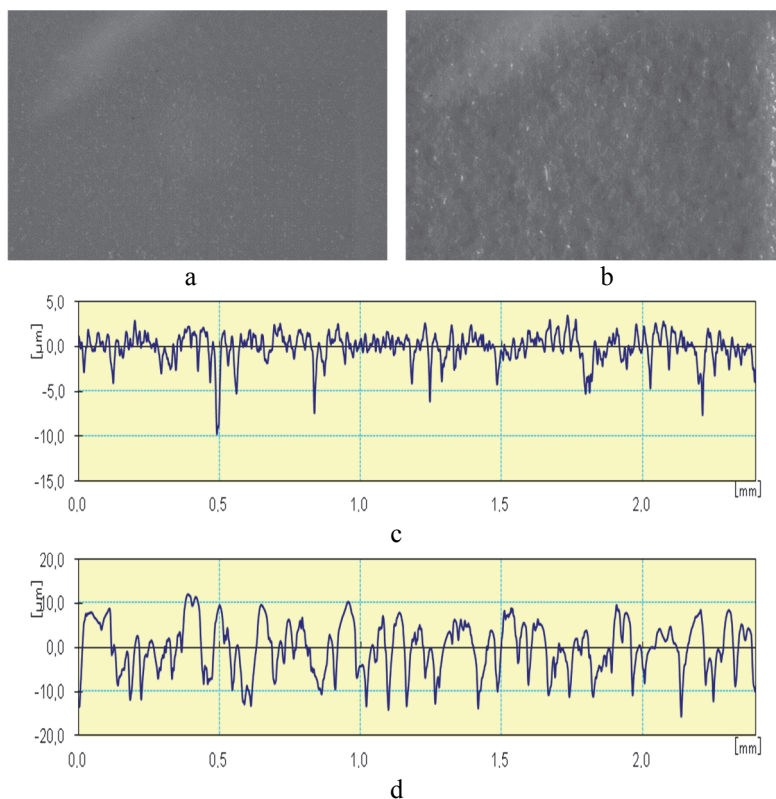
Badania przeprowadzono na płytkach ceramiki alundowej 97% o wymiarach $40 \times 50 \times 0,8 \text{ mm}$. Zastosowano zmienne wartości mocy wiązki (3; 4,5; 5,5W), co odpowiadało zmiennej energii impulsu (15; 22,5; 27,5 μJ). Przesunięcie kolejnych skanów (hatching) wynosiło $5 \mu\text{m}$ oraz $10 \mu\text{m}$. Prędkość skanowania zmieniano w zakresie 20; 30; 40; 50 mm/s.

Widoczna jest odwrotna liniowa zależność skuteczności ablacji w zakresie dużych energii impulsu, która nie zależy praktycznie od liczby powtórzeń, małych wartości prędkości, niezależnie od innych parametrów procesu. Na uwagę zasługuje duża bezwzględna wartość skuteczności ablacji, której nie uzyskano stosując wiązkę nanosekundową. Osiągnięto ją dla małych prędkości skanowania, nie tracąc na stabilności przebiegu procesu. Zauważyć można, że skuteczność natomiast maleje przy wielokrotnym oddziaływaniu impulsami o mniejszej energii. Jakość powierzchni ceramiki Al_2O_3 po mikroobrobce impulsami femtosekundowymi dla różnych energii impulsu przedstawiono na rys. 3.15.



Rys. 3.14. Skuteczność ablacji ceramiki alundowej impulsami femtosekundowymi

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.15. Jakość powierzchni ceramiki alundowej po bezpośredniej ablacyjnej obróbce laserem femtosekundowym: obrazy z mikroskopu optycznego (a, b) profil chropowatości (c, d); a, c – 15 μJ , 30 mm/s, 200 kHz, 3 W; b, d – 22,5 μJ , 30 mm/s, 200 kHz, 4,5 W

Źródło: opracowanie własne.

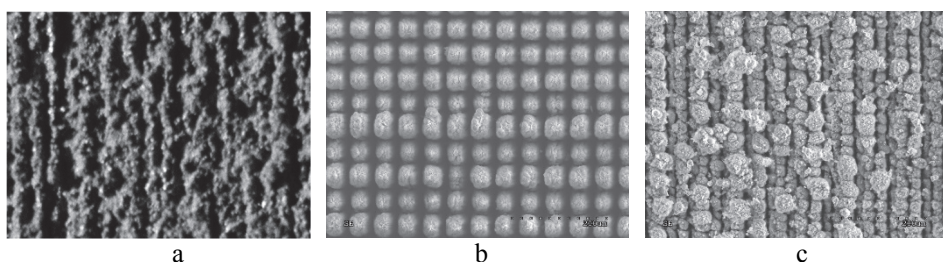
Również w tym przypadku potwierdza się ogólna zależność, że przy zastosowaniu impulsów o większej energii jakość powierzchni pogarsza się, chociaż trzeba wykluczyć udział procesów cieplnych. Powierzchnia po obróbce ablacyjnej wykazuje nierówności o podobnych wartościach, jak przy zastosowaniu wiązki pikosekundowej, jednakże większa jest bezwzględna skuteczność procesu.

3.2. Usuwanie produktów erozji – w trakcie i po zakończeniu procesu mikroobróbki

Produkty erozji ablacyjnej powinny być usuwane z obszaru mikroobróbki, by wytwarzane elementy uzyskały dokładnie założony kształt i wymiary. Różny charakter ablacji, zależny od czasu trwania impulsów, generuje strumień cząstek materiału odmiennie unoszonych bądź osadzanych w sąsiedztwie oddziaływania wiązki laserowej. Badania pozwoliły określić rodzaj produktów oraz intensywność ich osadzania się wokół obszaru obróbki i skuteczność ich usuwania w trakcie

procesu. Zbadano także możliwość usuwania osadów po procesie. Należy podkreślić, że skuteczność usuwania produktów ablacji w trakcie procesu, które realizowane jest poprzez odpowiedni system wyciągowy, wpływa na zagrożenie dla środowiska. Skład osadów erozji ablacyjnej zależy od rodzaju obrabianego materiału, w szczególności jego składu chemicznego oraz reakcji, w jakie wchodzi podczas procesu obróbki. Jeżeli proces mikroobróbki prowadzony jest w powietrzu, typową reakcją jest utlenianie. Inne osady powstają podczas obróbki związków chemicznych lub kompozytów, które mogą ulegać rozkładowi w wyniku oddziaływania termicznego lub fotochemicznego wiązki laserowej oraz obłoku plazmowego. Procesy prowadzone przy dużej wartości fluencji promieniowania powodują intensywny przebieg występujących reakcji, zatem intensywne osadzanie produktów ablacji. Reakcjom sprzyja rodzaj otaczającej atmosfery oraz aktywność chemiczna badanego materiału w wyższych temperaturach. Spośród badanych materiałów szczególną rolę odgrywa krzem, dlatego operacje postprocessingu z zastosowaniem metod fizycznych i chemicznych badano głównie z punktu widzenia tego materiału.

Na rysunkach 3.16 pokazano przykładowo stan powierzchni zawierającej osadzone produkty erozji materiałów półprzewodnikowych poddanych oddziaływaniu ablacyjnemu impulsowej wiązki laserowej o różnej długości fali z zakresu nano- piko- i femtosekundowego.



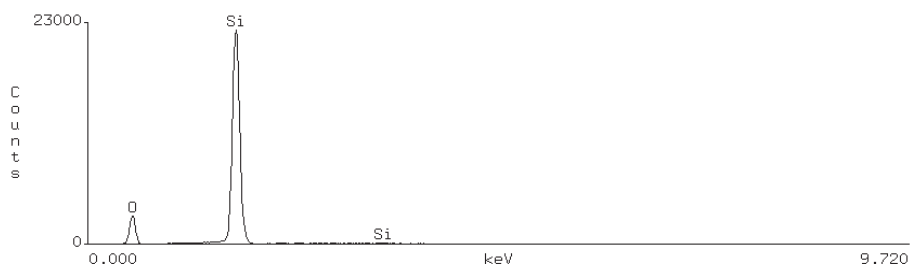
Rys. 3.16. Obraz tlenków osadzanych na krzemie w procesie ablacji: a) impulsami nanosekundowymi; b) impulsami pikosekundowymi (6,2 ps); c) impulsami femtosekundowymi (500 fs)

Źródło: opracowanie własne.

Należy wyraźnie podkreślić, że uniknięcie osadzania się produktów erozji, w tym tworzenia się osadów SiO_2 , jest niezwykle trudne, nawet przy intensywnym przepływie gazu ochronnego. Morfologia faz tlenkowych zależy od czasu trwania impulsów laserowych, a także od energii impulsów i hatchingu. Obróbka wgłębna krzemu impulsami femtosekundowymi ma charakter prawie „czystej” ablacji, podczas obróbki impulsami pikosekundowymi występuje więcej efektów o charakterze termicznym, a zastosowanie wiązki nanosekundowej ma formę ablacji termicznej. Znajduje to odzwierciedlenie w intensywności, a zatem grubości i w formie osadów erozji, co potwierdza porównanie rysunków 3.16.a,b,c. Miejscem największego rozwoju fazy tlenkowej jest sąsiedztwo obszaru wiązki wywołującego ablację (o mniejszej średnicy, niż średnica zogniskowanej wiązki). Skanowanie wiązki z hatchingiem zapewniającym ciągłą ablację warstwy

wierzchniej pozostawia narośnięte pryzmy tlenku (rys. 3.16a). Większy odstęp skanów (większa wartość hatchingu), ale przy mniejszej wartości fluencji, skutkuje wyspowym wzrostem fazy tlenkowej (rys. 3.16c). Efektem obróbki z hatchingiem niezapewniającym ciągłej ablacji powierzchni jest strukturyzacja powierzchni, wtedy tlenek krzemu osadza się na krawędziach przecinających się rowków (rys. 3.16b).

W wyniku obróbki przy dużej wartości fluencji, silnym pokrywaniu się kolejnych linii skanowania przy niskiej jednocześnie wartości prędkości skanowania obrobioną powierzchnię pokrywa porowata, quasi-ciągła warstwa tlenkowa. Produkty erozji ablacyjnej osadzają się także wokół pola obróbki, przy czym tego procesu nie zakłócają kolejne skany wiązki laserowej. Powstaje wokół krawędzi warstwa tlenkowa o grubości do kilkunastu μm i zasięgu rzędu kilkuset μm , zależnych od intensywności procesu ablacyjnego. W przypadku krótkich impulsów piko sekundowych i dużej fluencji osadzanie produktów erozji może być tak szybkie, że faza tlenkowa wokół krawędzi wykazuje cechy wzrostu dendrytycznego.



Accelerating Voltage: 15 KeV; Take Off Angle: 38.1554°

Live Time: 60 seconds; Dead Time: 15.936

Element	k-ratio	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err.	No. of
(calc.)	Wt %	(1-Sigma)	Cations				
O -K	0.1848	2.455	59.32	45.38	+/- 0.29	---	
Si-K	0.4730	1.155	40.68	54.62	+/- 0.20	16.458	
Total	100.00	100.00		16.458			

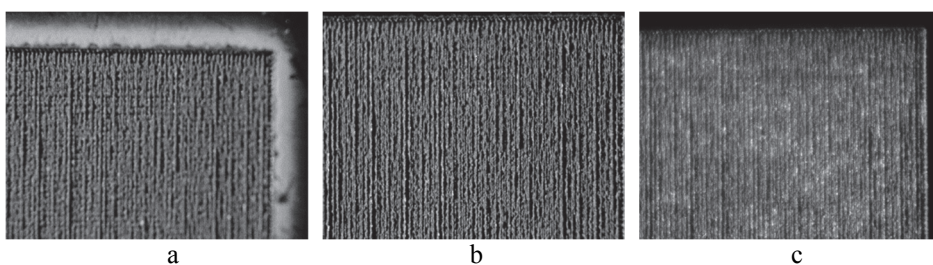
Rys. 3.17. Mikroanaliza rentgenowska osadzonych produktów erozji na krzemie

Źródło: opracowanie własne.

Mikroanaliza rentgenowska produktów erozji (rys. 3.17) przeprowadzona na powierzchni próbki z rys. 3.16a potwierdziła skład warstwy jako SiO_2 . Wyniki odbiegające od atomowego składu jak dla SiO_2 otrzymywano, badając punktowe skupiska produktów ablacji, mikroanaliza osadów ablacyjnych o większej grubości i powierzchni daje wyniki zbliżone do stechiometrycznego składu SiO_2 .

Ze względu na przewidywane zastosowania mikroobróbki laserowej krzemu i innych materiałów półprzewodnikowych, usuwanie fizyczne produktów erozji powinno zabezpieczać próbki materiału przed jakimikolwiek uszkodzeniami. Do takich bezinwazyjnych metod można zaliczyć przedmuchiwanie strumieniem powietrza, płukanie strumieniem wody, spirytusu, acetonu lub innych rozpusz-

czalników organicznych. W wyniku wielokrotnych prób laboratoryjnych z zastosowaniem wymienionych metod (stosowanych naprzemiennie, a także łącznie) stwierdzono, że niezależnie od rodzaju zastosowanej wiązki laserowej, nie usunięto całkowicie produktów erozji. Zastosowano także mycie ultradźwiękowe, które jednakże w niewielkim stopniu usuwa produkty erozji. Stwierdzono, iż spoistość i adhezja osadów tlenkowych wymaga zastosowania bardziej radykalnych metod oczyszczania. Kolejny przebadany sposób usuwania produktów erozji to mechaniczne zmywanie z użyciem roztworu detergentów. Proces przeprowadzono, używając mechanicznej obrotowej miniszczotki i wspomnianych roztworów, w strumieniu bieżącej wody. Metoda ta okazała się skuteczna w znacznym stopniu. Efekty zastosowania wszystkich metod oczyszczania powierzchni dla impulsów naosekundowych pokazano na rys. 3.18, a dla impulsów pikosekundowych na rys. 3.19.

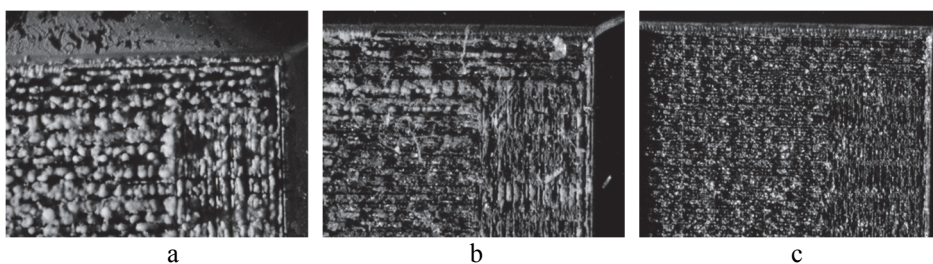


Rys. 3.18. Skuteczność usuwania produktów erozji na przykładzie krzemu obrabianego laserem nanosekundowym, $t_i = 220$ ns, $v_{\text{skan}} = 200$ mm/s, $E_i = 285$ μ J:

- a) obraz powierzchni po procesie; b) po mechanicznym usuwaniu produktów erozji;
- c) po chemicznym usuwaniu produktów erozji

Źródło: opracowanie własne.

Produkty osadzone podczas ablacji krzemu są to osady dwutlenku krzemu o różnej spoistości. Metody trawienia chemicznego SiO_2 są dobrze znane, gdyż zostały opracowane na potrzeby technologii mikroelektronicznych oraz mikroobróbki szkła w skali 3D lub powierzchniowej.



Rys. 3.19. Skuteczność usuwania produktów erozji na przykładzie krzemu obrabianego laserem, $t_i = 6,2$ ps, $v_{\text{skan}} = 500$ mm/s, $E_i = 12,7$ μ J:

- a) obraz powierzchni po procesie; b) po mechanicznym usuwaniu produktów erozji;
- c) po chemicznym usuwaniu produktów erozji

Źródło: opracowanie własne.

Na potrzeby technologii mikroelektronicznych opracowano roztwory HF/NH₄F (BOE – buforowe roztwory trawiące), dzięki którym przebieg trawienia może być lepiej kontrolowany niż w przypadku roztworów HF. W takich roztworach fluorek amonowy dysocjuje całkowicie, stając się obfitym źródłem jonów F⁻ mogących reagować z niezdisocjowanymi HF, tworząc jony HF₂⁻. Dodatkowo pewna część zdisocjowanych cząstek HF dostarcza jony H⁺, które działają katalitycznie na przebieg reakcji [Spirings, Wong]. Proces trawienia przeprowadzano w temp. otoczenia (25°C) oraz w podwyższonej temperaturze (45°C i 65°C). Nie stwierdzono wyraźnego wpływu wzrostu temperatury na jakość usuwania produktów erozji, a jedynie na szybszy przebieg reakcji. Ten sposób oczyszczania powierzchni krzemu okazał się skuteczny, morfologia powierzchni po trawieniu chemicznym tlenków jest wynikiem procesu ablacji rys. 3.18c, 3.19c).

3.3. Mikrostruktury 3D z materiałów półprzewodnikowych i ceramicznych

Krzemowe układy MEMS, które z zasady mają charakter struktur przestrzennych, wytwarza się stosując do dzisiaj jako podstawową technologię mokrego trawienia. Najczęściej stosowanymi roztworami są KOH, TMAH (wodorotlenek tetrametyloamonowy) lub EDP (etylenodiamina + pyrokatechina). Technika trawienia, jakkolwiek bardzo użyteczna, ma ograniczenia: trawienie jest anizotropowe, z inną prędkością przebiega dla różnych kierunków krystalograficznych monokrystalicznego krzemu i ponadto wymaga maskowania, niekiedy wielokrotnego. Oryginalną ideą jest trawienie mokre krzemu wspomagane mikrofalami, które daje wzrost prędkości 10-40 krotny i skrócenie procesu [9]. W ostatnim czasie, szczególnie do uzyskiwania struktur o dużym współczynniku kształtu, stosuje się technologię trawienia plazmowego [10, 24]. W technice trawienia zastosowano także lasery. W laboratorium MIT opracowano technologię przestrzennej mikroobróbki krzemu wiązką laserową (laser argonowy 488 nm cw, moc 1 W, średnica wiązki w ognisku ok. 1 μm) w atmosferze chlorowej o obniżonym ciśnieniu (100 Tr). Uzyskano wydajność procesu $2 \times 10^5 \mu\text{m}^3/\text{s}$ przy rozdzielczości 10 μm. Płaszczyzna ogniska obniżana była o ok. 1 μm po każdym polu skanowania. Pojawiają się również coraz częściej doniesienia o zastosowaniu laserów femtosekundowych w wytwarzaniu elementów mikrosystemów w skali submikrometrowej [25].

Grupa mikrosystemów jest bardzo szeroka i obejmuje m.in. mikrofluidykę (technologie mikrocieczowe), mikrochipy, mikroreaktory, sensory, Lab-on chip, μ-TAS. Elementy 3D mikrosystemów są wytwarzane z krzemu, szkła, polimerów i ceramiki. Trawienie mokre zapewnia wysoką jakość struktur i jest realizowane jako proces wsadowy. W przypadku materiałów ceramicznych, które są niezastąpione dla mikrosystemów pracujących w środowiskach zagrożonych, stosuje się złożony proces wytłaczania lub obróbki mechanicznej (wycinania) „zielonej ceramiki” LTCC. Pośród różnych innych technik stosowanych w mikroobróbce

elementów mikrosystemów rozwinięto także kilka technologii laserowych ubytkowych lub przyrostowych, jak: bezpośrednia mikroobróbka laserowa (BML) (struktury 2,5D-3D), laserowa mikro-stereolitografia (LMS) i bezpośrednie laserowe interferencyjne odwzorowywanie (DLIP). Wszystkie z wymienionych technik są stosowane do materiałów ceramicznych, podczas gdy dla krzemu tylko BML [9, 21, 22].

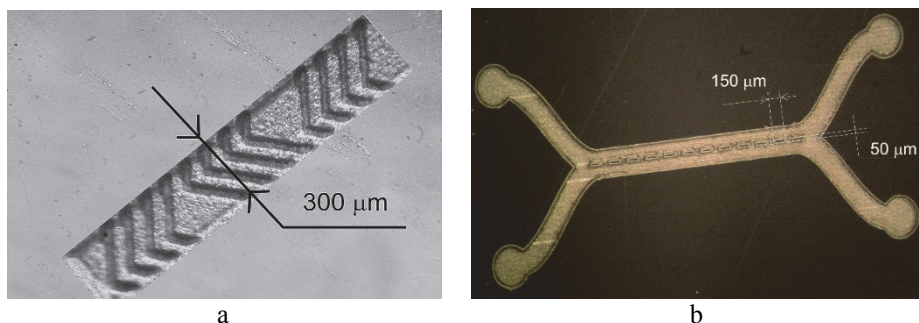
Wyniki badań podstawowych dotyczących ablacji wgłębnej materiałów wykorzystano przy wytwarzaniu elementów mikrostruktur krzemowych i ceramicznych. Praktyczne zastosowania mikroobróbki laserowej do wytwarzania elementów mikrosystemów dotyczą rozwiązań prototypowych i do celów badawczych, a także przypadków, gdy tradycyjne metody obróbki materiałów w zakresie submilimetrowym zawodzą, bądź ze względu na niedostateczną precyzję, bądź na rodzaj materiału. Jako przykład opisane zostaną elementy mikrokanalowe wytworzone laserowo w krzemie i ceramice.

Skala objętości przepływów charakterystyczna dla mikrofluidyki zawiera się w przedziale od $1\mu\text{l}$ (1 mm^3) do 1 fl ($1\mu\text{m}^3$). Mikroprzepływami rządzą te same prawa fizyki, co przepływami w skali makro, ale dominującą rolę zaczynają odgrywać inne efekty – m.in. szybka dyfuzja termiczna, przepływy laminarne, obecność pęcherzyków gazowych, zjawiska kapilarne, parowanie cieczy, siły osmotyczne, tarcie, pojawienie się elektrycznej warstwy podwójnej. Szerokość mikrokanalów zawiera się najczęściej w granicach od $0,1\text{ }\mu\text{m}$ do $500\text{ }\mu\text{m}$. Układy mikrofluidyki budowane są ze szkła, polimerów, krzemu, metali, z udziałem materiałów aktywnych jak piezoelektryki, elektrety (EMFi), materiały z pamięcią kształtu. Większość technologii wytwarzania układów mikrofluidyki została zapożyczona i (lub) rozwinięta z technologii mikroelektroniki, wśród nich podstawowa dla mikrotechnologii technika litografii, wymagająca maskowania i obarczona związanymi z nią wadami i niedostatkami. Większość tych procesów jest złożona i czasochłonna, także kosztowna. Alternatywą może być w wielu przypadkach mikrotechnologia laserowa.

Wybór struktur testowych

Struktury testowe zostały wybrane jako typowe stosowane w mikrofluidyce, ale charakteryzujące się wystarczająco skomplikowaną geometrią, aby pokazać możliwości technologii mikroobróbki laserowej. Są to: schodkowy mikser jodełkowy i separator fazy [26]. Prezentowane konstrukcje mieszczą się w zakresie charakterystycznych wymiarów dla typowych zastosowań mikrofluidyki: pomiędzy (w przybliżeniu) 500 do 50 mikrometrów w kierunku poprzecznym kanału i 50-10 mikrometrów odnośnie do wymiarów części składowych struktury [27]. Obie struktury stanowią wyzwanie dla wytwarzania za pomocą typowych szybkich technik produkcyjnych, takich jak mikrofrezowanie, z powodu ograniczonego dostępu do dolnej ściany w przypadku miksera, mechanicznie delikatnej, wąskiej matrycy rozdzielającej w przypadku separatora i ogólnie złożonej geometrii. Zazwyczaj takie materiały są wytwarzane przez litografię i /lub/ wytłaczanie na gorąco, jednak w przeciwieństwie do mikroobróbki metodą ablacji laserowej techniki te nie mogą być traktowane jako „szybkie”.

Mikser jodełkowy jest powszechnie stosowanym w mikrofluidyce urządzeniem do mieszania. Typowe mikrofluidyczne przepływy są głęboko laminarne, z lepkością dominującą nad bezwładnością (która jest często pomijana). Oznacza to, że płyn przepływa warstwą nad warstwą i wszystkie zaburzenia przepływu są tłumione przez lepkość. W takich warunkach mieszanie polega na dyfuzji pomiędzy warstwami płynu, która jest jednakże powolna. Mieszanie w mikrofluidyce jest zatem trudne, a kilka nowych sposobów rozwiązania tego problemu przedstawiono ostatnio [28]. Jeden z nich polega na wymuszeniu wtórnego rozkładu przepływu (prostopadle do głównego kierunku przepływu), w celu uzyskania chaotycznej adwekcji i destabilizacji laminarnej. Można to osiągnąć poprzez trójwymiarową geometrię kanału lub kształt ścian struktury, jak zaprezentowano to w przypadku miksera jodełkowego.



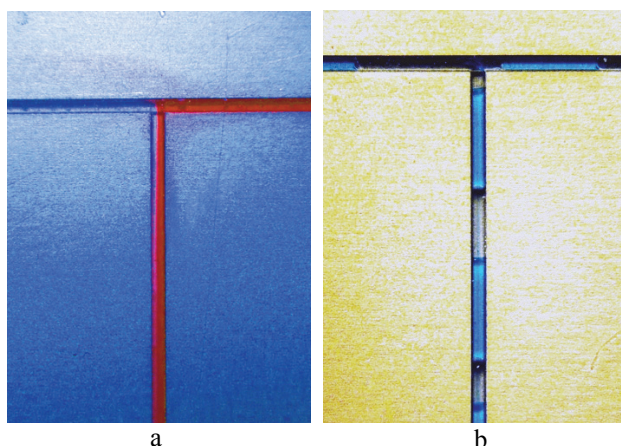
Rys. 3.20. Struktury testowe wytworzone impulsami nanosekundowymi (laser światłowodowy): a) mikser jodełkowy – generator przepływu chaotycznego, ceramika alundowa; b) separator faz wytworzony w krzemie
Źródło: opracowanie własne.

Druga przedstawiona struktura, **separator faz**, jest dotychczas mniej popularna w mikrofluidyce, ale stanowi przykład rozwiązania bardzo praktycznego problemu rozdziálu faz. Mikrofluidyczny przepływ dwufazowy spotyka się ostatnio z dużym zainteresowaniem badaczy [29]. Przedstawione urządzenie może być zastosowane jako separator faz wykorzystujący różnicę napięcia powierzchniowego faz, jako siłę rozdzielającą. Zasada działania jest prosta – dwufazowy strumień wprowadza się na wlocie, dwa jednofazowe strumienie pojawiają się na dwu wyjściach. Geometria oraz długość fragmentów między komorami podziału określają parametry separacji, umożliwiając tylko jednej fazie pokonanie napięcia powierzchniowego i przechodzenie dalej.

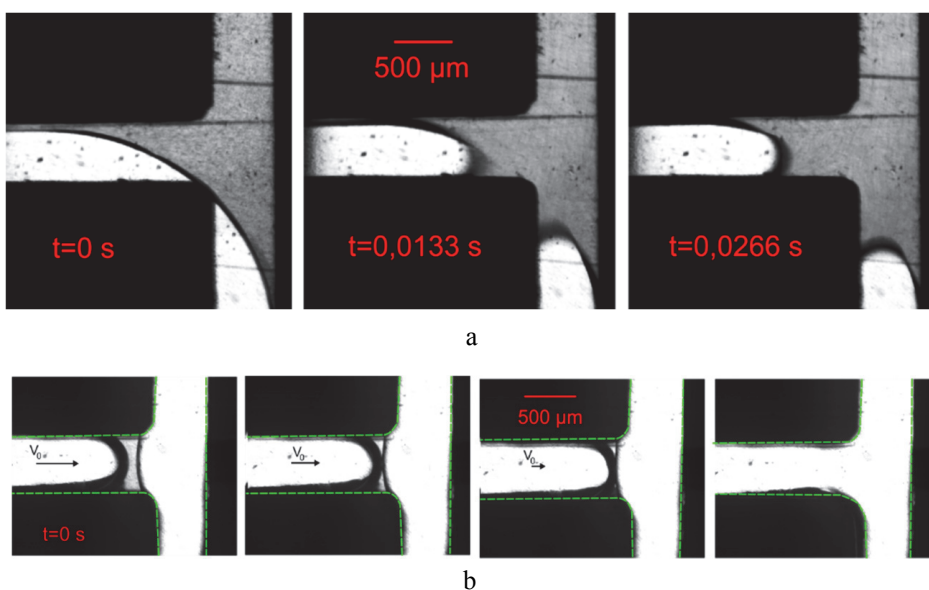
Wytworzenie obu struktur w krzemie i ceramice z zadowalającą dokładnością wymagało optymalizacji procesu na drodze doświadczalnej [7].

Badania funkcjonalne mikrokanalów wytworzonych laserowo w krzemie i ceramice alundowej pokazano na rys. 3.21 na przykładzie kanału typu „T”, który jest wykorzystywany w mikrofluidyce w wielu zastosowaniach. Na rys. 3.21a pokazano zastosowanie T-sensora wytworzonego w krzemie do badania dyfuzji dwu cieczy wprowadzanych z dwu stron do górnych mikrokanalów. Widoczny

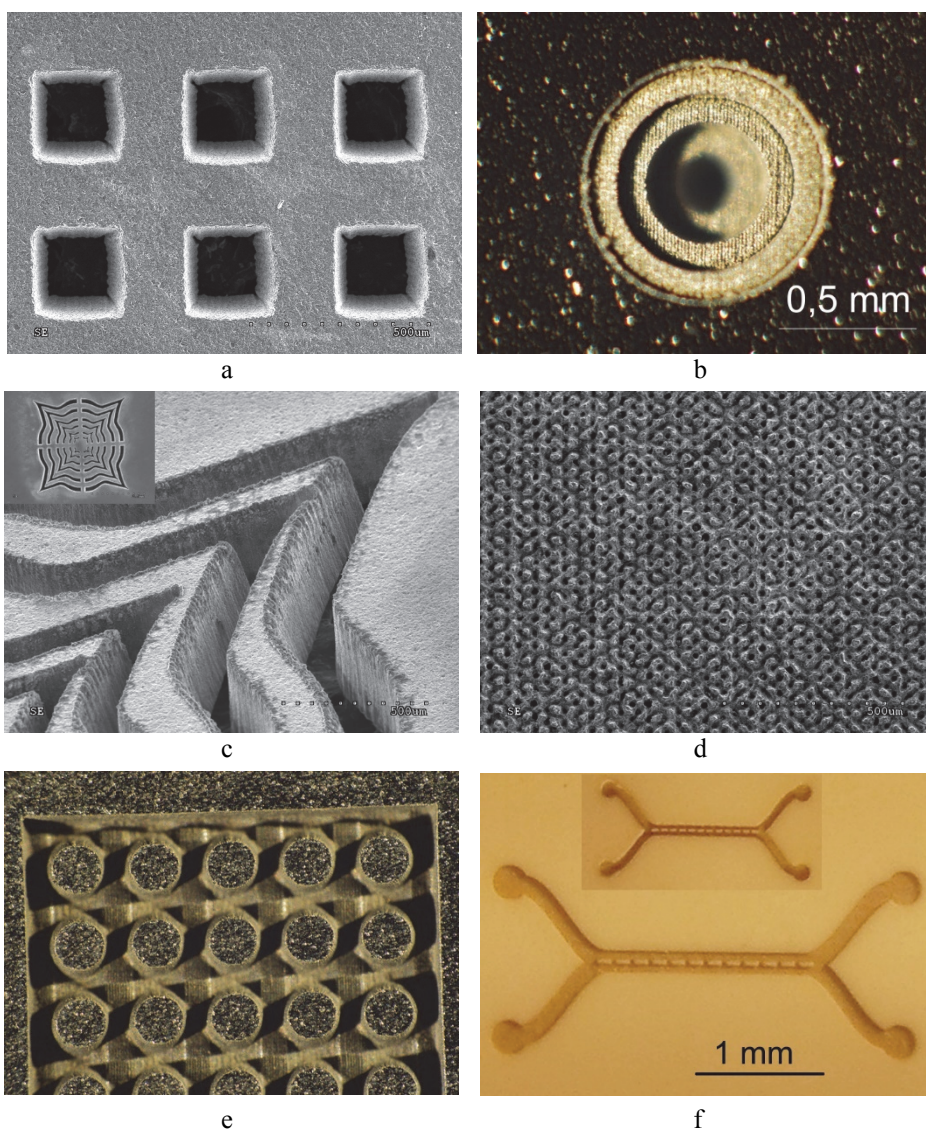
jest „poszerzający się” przekrój cieczy o czerwonej barwie w kanale pionowym. Inne zastosowanie kanału „T” to tzw. T-junction. Pokazany na rys. 3.21b układ został wykorzystany do generacji kropli o objętości rzędu 0,1 μl .



Rys. 3.21. Wykorzystanie mikrokanalu typu „T” (T-mixer) w badaniach przepływów:
a – badanie dyfuzji wzajemnej w mikrokanale; b – generacja mikrokropli
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.22. Wykorzystanie mikrokanalu typu „T” (T-mixer) w badaniach przepływów na przykładzie układu dwufazowego woda – powietrze: a) generacja mikropęcherzyków powietrza; b) badanie koalescencji mikropęcherzyków w kanale
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3.23. Struktury 3D wytworzone nanosekundowymi impulsami lasera światłowodowego: a) membrana filtrująca z otworami o wymiarach $200 \times 200 \mu\text{m}$, krzem o grubości $300 \mu\text{m}$; b) separator mikrokulek, otwór $\phi = 100 \mu\text{m}$; c) szablon, krzem o grubości $380 \mu\text{m}$, obraz SEM; d) strukturyzacja dna zbiornika, krzem, obraz SEM; e) struktura chłodnicy (cooler), krzem; f) separatory faz, ceramika Al_2O_3
Źródło: opracowanie własne.

Drugie prezentowane zastosowanie to badanie zjawiska tworzenia się kropli i koalescencji, które mają fundamentalne znaczenie dla kontroli przepływów dwufazowych. Koalescencja dwu kropli różnych reagentów jest pożądana na początku reakcji, a koalescencja oznacza łatwe mieszanie cieczy. W reakcjach mikrofluidycznych kontroli muszą podlegać zarówno mechanizmy tworzenia

kropki, jak i ich koalescencji. Na rys. 3.22a pokazano generację kropli w mikrokanale wytworzonym w krzemie, a na rys. 3.22b przebieg koalescencji pęcherzyków powietrza w układzie woda-powietrze. Kanał wytworzono w krzemie o grubości 380 μm , obrazy uzyskano z mikroskopu prześwietleniowego. Inne przykłady mikrostruktur 3D wytworzonych w krzemie i ceramice pokazano na rys. 3.23.

Literatura

- [1] Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., von Alvensleben F., Tünnermann A.: *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. – Appl. Phys. A 63, 109-115, 1996 r.
- [2] Yao Y.L., Chen H., Zhang W.: *Time scale effects in laser material removal: A review*, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Volume 26, Issue 5-6, September 2005, pp. 598-608.
- [3] O'Neill W., Li K.: *High-quality micromachining of silicon at 1064 nm using a high-brightness MOPA-based 20-W Yb fiber laser*, IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, Volume 15, Issue 2, March 2009, Article number 4806027, pp. 462-470
- [4] Tao S., Zhou Y., Wu B., Gao Y.: *Infrared long nanosecond laser pulse ablation of silicon: Integrated two-dimensional modeling and time-resolved experimental study*, Applied Surface Science, Volume 258, Issue 19, 15 July 2012, pp. 7766-7773.
- [5] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak M., Mizeraczyk J., Tański M., Garasz K.: *Selected problems in IR and UV laser micromachining of Si and GaAs in submillimeter scale*, (2016) Microelectronic Engineering, 151, pp. 47-52.
- [6] Pawlak R., Rosowski A., Tomczyk M., Walczak M.: *Laser microscale technologies: Modeling assisted processes*, Proceedings of SPIE, 2013, vol. 8703, art. no. 87030N.
- [7] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak M., Domagalski P.: *Semiconductor and Ceramic Microstructure Made by Single Mode Fiber Laser*, Journal of Physics Conference Series, Volume: 494, 2014, Article Number: UNSP 012015.
- [8] Tomczyk M., Walczak M., Sęk P.: *Laser technologies in Microsystems*, Advanced Materials Research, Vol. 874, 2014, p.119-124.
- [9] Dziuban J.A.: *Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowo-szklanych w technice mikrosystemów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
- [10] Górecka-Drzazga A.: *Plasma dry etching of monocrystalline silicon for the microsystem technology*, Optica Applicata, Vol. XXXII, No. 3 (2002) 339-346.
- [11] Trelenberg T.W., Dinh L.N., Saw C.K., Stuart B.C., Balooch M.: *Femtosecond pulsed laser ablation of GaAs*, Applied Surface Science 221 (1-4), 2004, pp. 364-36.
- [12] Ganeev R.A., Baba M., Rysanyansky A.I., Suzuki M., Kuroda H.: *Laser ablation of GaAs in liquids: Structural, optical, and nonlinear optical characteristics of colloidal solutions*, Applied Physics B: Lasers and Optics 80 (4-5), (2005), pp. 595-601.
- [13] Borowiec A., Mackenzie M., Weatherly G.C., Haugen H.K.: *Femtosecond laser pulse ablation of GaAs and InP: Studies utilizing scanning and transmission electron microscopy*, Applied Physics A: Materials Science and Processing 77 (3-4), 2010, pp. 411-417.

- [14] Ramme M., Choi J., Anderson T., Mingareev I., Richardson M.: *Sub-micron machining of semiconductors – Femtosecond surface ripples on GaAs by 2 μ m laser light*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering 7590, 2010, art. no. 759004.
- [15] Dubček P., Pivac B., Milošević S., Krstulović N., Kregar Z., Bernstorff S.: *Pulsed laser ablation of GaAs using nano pulse length*, Applied Surface Science, Volume 257, Issue 12, 2011, pp. 5358-5361.
- [16] Bärsch N., Jakobi J., Weiler S., Barcikowski S.: *Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone*, Nanotechnology, 2009, 20 (44), art. no. 445603.
- [17] Bärsch N., Gatti A., Barcikowski S.: *Improving laser ablation of zirconia by liquid films: Multiple influence of liquids on surface machining and nanoparticle generation*, 2009, J. Laser Micro/Nanoeng., 4, pp. 66-70.
- [18] Parry J.P., Shephard J.D., Hand D.P., Moorhouse C., Jones N., Weston N.: *Laser micromachining of zirconia (Y-TZP) ceramics in the picosecond regime and the impact on material strength*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8, pp. 163-171.
- [19] Reif J.: *Basic Physics of Femtosecond Laser Ablation*, in *Laser – Surface Interactions for New Materials Production Tailoring Structure and Properties*, Eds. A. Miotello, P. Ossi, Springer Series in Materials Science, 2010, pp. 19-41.
- [20] Amer M.S., El-Ashry M.A., Dosser L.R., Hix K.E., Maguire J.F., Irwin B.: *Femtosecond versus nanosecond laser machining: comparison of induced stresses and structural changes in silicon wafers*, Applied Surface Science 242 (2005), pp. 162-167.
- [21] Biswas K., Kal S.: *Etch characteristics of KOH, TMAH and dual doped TMAH for bulk micromachining of silicon*, Microelectronics Journal 37 (6), 2006, pp. 519-525.
- [22] Spearing S.M.: *Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS)*, Acta mater. 48 (2000), 179-196.
- [23] Wong L., Surawala T., Feit M.D., Miller P.E., Steele R.: *The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica*, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (13), 2009, pp. 797-810.
- [24] Chen K.-S., Ayón A.A., Zhang X., Spearing S.M.: *Effect of process parameters on the surface morphology and mechanical performance of silicon structures after deep reactive ion etching (DRIE)*, Journal of Microelectromechanical Systems 11 (3), 2002, pp. 264-275.
- [25] Shen M., Carey J.E., Crouch C.H., Kandyla M., Stone H.A., Mazur E.: *High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water*, Nano Letters 8 (7), 2008, pp. 2087-2091.
- [26] Stroock AD., Dertinger SKW., Ajdari A., Mezic I., Stone HA., Whitesides GM.: *Chaotic mixer for microchannels*, Science, 2002; 295, 647-651.
- [27] Kandlikar Satish G.: *Heat transfer mechanisms during flow boiling in microchannels*, Transactions American Society of Mechanical Engineers Journal Of Heat Transfer 126.1 (2004): 8-16.
- [28] Hessel V., Löwe H., Schönfeld F.: *Micromixers – a review on passive and active mixing principles*, Chemical Engineering Science 60 (2005) 2479-2501.
- [29] Gunther A., Jensen K. F.: *Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis*, Lab Chip, 2006, 6, 1487-1503.

4. LASEROWE MIKROTECHNOLOGIE 2D

Laserowe mikrotechnologie 2D należą do laserowej obróbki ubytkowej (*laser subtractive manufacturing – LSM*) i służą zmianie kształtu i wymiarów elementów materialnych w skali dwuwymiarowej. Mikroobróbka ubytkowa 2D obejmuje rozdzielanie materiałów – cięcie i wytwarzanie mikrootworów oraz wytwarzanie struktur dwuwymiarowych. W tym dziale mikroobróbki laserowej znajdują się zatem operacje technologiczne, które wykorzystywano praktycznie od chwili wynalezienia lasera, ale także zaawansowane technologie (np. związane z wytwarzaniem ogniw fotowoltaicznych), których rozwój dotyczy ostatnich kilkunastu lat. Na potrzeby elektroniki, elektrotechniki, a także techniki mikro-systemów laserowej mikroobróbce ubytkowej poddawane są materiały spośród różnych grup – półprzewodników (głównie krzem), tworzyw polimerowych, ceramiki oraz szkła, metali, a także niektórych materiałów kompozytowych. W laserowej obróbce ubytkowej wykorzystuje się zarówno oddziaływanie termiczne wiązki laserowej, jak i oddziaływanie ablacyjne. Obrabiany materiał wówczas albo topi się, spala, wyparowuje, ulega ablacji i (lub) jest wydmuchiwany przez strumień gazu, pozostawiając krawędź lub powierzchnię o dobrej jakości. Podstawą procesów ubytkowych w skali mikro jest w większości przypadków ablacyjne usuwanie materiału. Przebiegają one różnie w zależności od parametrów wiązki laserowej, w szczególności czasu trwania impulsów oraz rodzaju materiału poddanego obróbce.

4.1. Dzielenie materiałów w mikroskali

Dzielenie materiałów w mikroskali stwarza szczególne wyzwania dla technologii laserowych. Z jednej strony wiązka laserowa zogniskowana do obszaru o średnicy rzędu (10-20÷200-300) μm wydaje się idealnym narzędziem do takich zadań. Laserowe cięcie nie powoduje nadmiernego ubytku materiału, jest operacją bezdotykową, łatwo sterowaną odnośnie do parametrów energetycznych procesu oraz trajektorii cięcia. Z drugiej jednak strony rozdzielanie materiału w mikroskali dotyczy bardzo małych, w wielu przypadkach niejednorodnych pod względem materiałowym elementów, wymagających wysokiej precyzji kształtu i wymiarów, przy jednoczesnym założeniu, że zastosowanie innej technologii do dalszej korekcji elementu może być niemożliwe. Laserowe dzielenie materiałów obejmuje przede wszystkim cięcie oraz wytwarzanie mikrootworów. Mikrotechnologie te omówione są w następnych podrozdziałach w odniesieniu do głównych grup materiałów ważnych w elektronice i elektrotechnice. Steen [1] klasyfikuje metody cięcia laserowego, wymieniając: 1) cięcie poprzez odparowanie (*vaporization*), 2) cięcie przetopieniowe z wydmuchem (*melt and blow*), 3) łamanie wskutek indukowanych naprężeń termicznych (*thermal stress cracking*), 4) trasowanie, zarysowanie (*scribing*), 5) cięcie ablacyjne (*cold cutting*). Wszystkie wymienione rodzaje cięcia znajdują zastosowanie w technologii w mikroskali.

4.1.1. Cięcie materiałów półprzewodnikowych

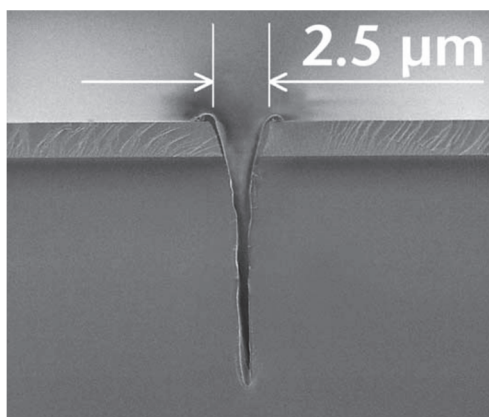
Laserowe cięcie materiałów półprzewodnikowych zastosowano już na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych do dzielenia struktur wytworzonych w płytce krzemowej (podłożu). Dzielenie struktur wytworzonych na podłożu od początku rozwoju technologii półprzewodnikowej wykonywano tradycyjnie poprzez cięcie piłami diamentowymi. Przemysłowe zastosowania laserów do dzielenia struktur miały przez wiele lat ograniczony zasięg. Decydowały o tym względy ekonomiczne (wyższy koszt urządzeń laserowych w porównaniu do urządzeń do cięcia piłami diamentowymi) oraz umiarkowane dodatkowe korzyści, jakie zapewniało zastosowanie wiązki laserowej.

Ostatnie kilkanaście lat dynamicznego rozwoju urządzeń wykorzystujących struktury półprzewodnikowe ujawniło nowe wyzwania dla technologii dzielenia struktur. Nieustanne dążenie do zwiększenia szybkości działania układów scalonych, zmniejszenia wydzielanej mocy i lepszego jej rozpraszania spowodowało przejście od metalizacji Al na podłożu dielektrycznym SiO₂ do metalizacji Cu na podłożach dielektrycznych o mniejszej wartości przenikalności elektrycznej (low-k dielectrics). Miedź jest bardziej plastyczna, a nowe materiały stosowane jako izolacja międzywarstwowa odznaczają się znacznie mniejszą odpornością na pękanie i gorszą adhezją [2]. Obserwuje się stałe zmniejszanie grubości podłoży półprzewodnikowych, która w przypadku mikroprocesorów wynosi 300-500 μm. Dla tranzystorów, diod LED oraz struktur do zastosowań mobilnych, bio-chipów, sensorów i plastikowych kart chipowych jest rzędu 50-70 μm. Także rozwój układów trójwymiarowych 3D wymusza coraz mniejszą grubość struktur. Wymiary struktur zawierają się w granicach 35mm² do poniżej 0,5 mm², występuje zatem dążenie do zmniejszenia szerokości nacięcia przy jednoczesnym zachowaniu strefy pozbawionej defektów, co w decydujący sposób zwiększy wydajność produkcji. Wzdłuż drogi nacięcia pojawiają się struktury testowe (także metaliczne) do kontroli procesu technologicznego, a spodnia powierzchnia płytki półprzewodnikowej w przypadku przyrządów mocy, diod LED dużej mocy czy wzmacniaczy mikrofalowych, jest pokryta metalizacją. Wymienione przyczyny drastycznie ograniczają cięcie tarczami diamentowymi i spowodowały rozwój nowych metod dzielenia struktur, także z wykorzystaniem laserów. Zasadniczym problemem związanym z cięciem materiałów półprzewodnikowych jest powstawanie naprężeń i uszkodzeń oraz zanieczyszczeń krawędzi. Aktualnie stosowane metody laserowego dzielenia struktur półprzewodnikowych wykorzystują zatem bardziej zaawansowane metody niż metoda trasowania.

Wśród metod wykorzystujących lasery do dzielenia struktur półprzewodnikowych można wyróżnić: nacinanie (trasowanie), dzielenie poprzez indukowanie naprężeń termicznych (w tym dzielenie utajone), cięcie ablacyjne i metody hybrydowe. Laserowe cięcie materiałów półprzewodnikowych w mikroskali stosuje się także w innych przypadkach niż dzielenie struktur.

Historycznie najstarsza metoda laserowa polegała na wykonaniu zogniskowaną wiązką laserową nacięcia w podłożu lub impulsowej perforacji podłoża, które następnie było łamane (zarysowanie, trasowanie – ang. *scribing*) [3, 4]. Trasowanie wykonywano laserem Nd:YAG lub laserem CO₂, powstały także przemysłowe urządzenia do cięcia struktur.

Nowe metody trasowania wykorzystują lasery generujące impulsy nanosekundowe i pikosekundowe. Precyzyjne nacinanie podłoży stało się możliwe dzięki wykorzystaniu laserów UV. Są one szczególnie przydatne do nacinania podłoży z kruchych związków półprzewodnikowych, jak GaAs, krzemu i germanu, a także z szafiru. Przykład precyzyjnego cięcia szafiru wiązką lasera DPSS UV o długości fali 266 nm pokazano na rys. 4.1 [5].



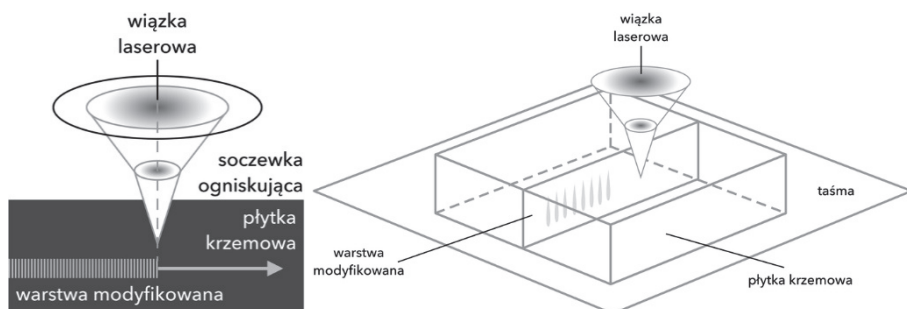
Rys. 4.1. Precyzyjne cięcie struktury półprzewodnikowej laserem UV, struktura GaN-LED na podłożu szafirowym

Źródło: [5], za pozwoleniem Elsevier.

4.1.2. Dzielenie struktur poprzez naprężenia termiczne

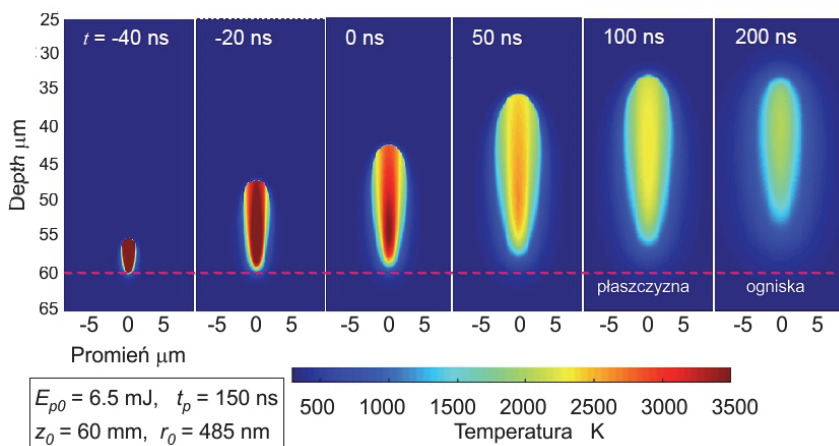
Podstawą takiego procesu dzielenia (łamania) jest indukowanie naprężeń w wyniku oddziaływania wiązki laserowej, które powoduje dzielenie podłoży (*thermal stress cracking*). Jeżeli długość fali wiązki laserowej odpowiada zakresowi „półprzezroczystości” krzemu (ok. $1,1\ \mu\text{m}$), gdy energia fotonów zbliżona jest do wartości skośnej przerwy energetycznej, zachodzi absorpcja fononowa i lokalne nagrzewanie materiału. Towarzyszy mu rozszerzanie termiczne, wywołujące naprężenia większe od wartości krytycznej, i pękanie, propagujące się wzdłuż linii skanowania wiązki. W tej technologii stosuje się ciągłą wiązkę lasera światłowodowego ($1075\ \text{nm}$) i ogniskowanie zapewniające powierzchniową gęstość mocy rzędu $1,7 \times 10^8\ \text{W/m}^2$, przy prędkości skanowania $15\text{-}20\ \text{mm/s}$. Ta metoda jest szczególnie przydatna w przypadku bardzo cienkich podłoży, o grubości rzędu $70\text{-}200\ \mu\text{m}$. Metody dzielenia struktur wykorzystujące laserowy szok termiczny sprawdzają się w przypadku płytek bez warstw metalicznych i dielektrycznych, które utrudniają penetrację wiązki laserowej.

Zaawansowaną odmianą dzielenia w wyniku naprężeń termicznych jest metoda „ukrytego dzielenia” (*stealth dicing*) [6], która polega na ogniskowaniu wiązki laserowej o dobranej długości fali wewnątrz płytki półprzewodnikowej poniżej powierzchni (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Idea utajonego dzielenia płytek półprzewodnikowych
Źródło wg [6].

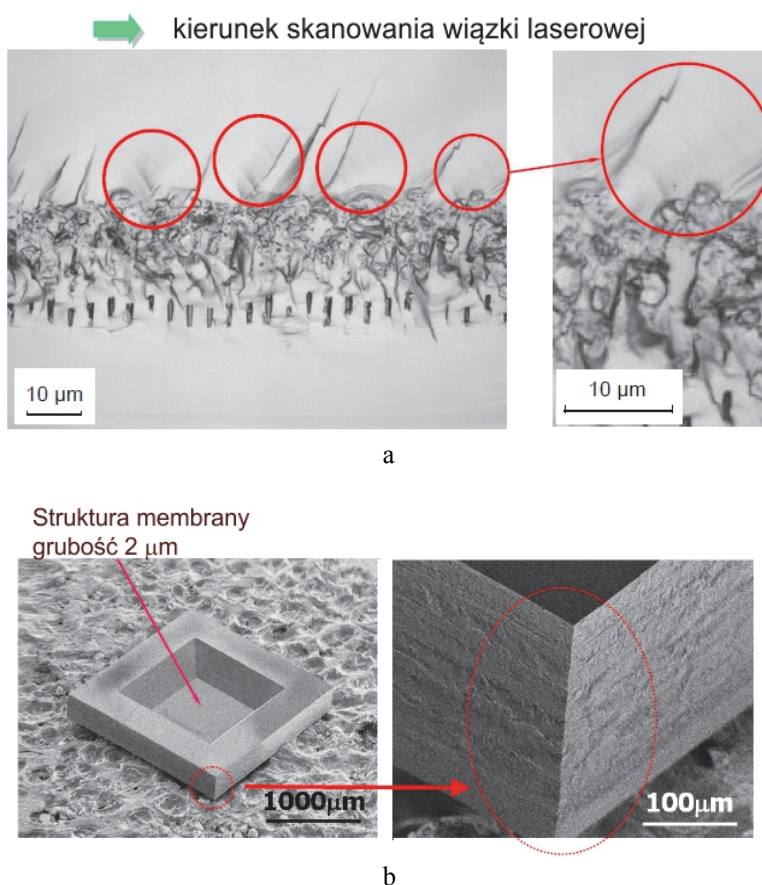
W warstwie o pewnej grubości, pomiędzy dolną a górną powierzchnią płytki, wytwarzane są naprężenia, które determinują dzielenie płytki w drugim etapie poprzez oddziaływanie mechaniczne. Dzielenie utajone nie wymaga dodatkowego czyszczenia za pomocą środków ciekłych. Linia podziału nie ma odprysków i nie jest meandrowata. W tej metodzie wykorzystuje się nanosekundowe (150 ns) impulsy laserowe o długości fali ok. 1064 nm i energii impulsu 4,5-6,5 μJ , ogniskowane w płaszczyźnie ok. 50 μm poniżej powierzchni płytki. Decydujące jest niezwykle precyzyjne ogniskowanie wiązki, by zmiany zachodziły tylko w warstwie ukrytej, o małej grubości ok. 20-30 μm . Wiązka w płaszczyźnie ogniska wewnątrz płytki krzemowej ma **średnicę poniżej 1 μm** .



Rys. 4.3. Zmiana rozkładu temperatury wewnątrz dzielonej płytki
Źródło: [7] za pozwoleniem SPIE – The International Society for Optics and Photonics.

Analiza zjawisk w metodzie ukrytego dzielenia oraz modelowanie procesu ujawniły jego fizyczne podstawy [7]. Intensywna absorpcja energii impulsu, która ma miejsce na głębokości ok. 60 μm po ok. 45 ns od początku impulsu powoduje natychmiastowe odparowanie mikroobjętości krzemu. Obszar gwałtownego nagrzewania rozciąga się ku powierzchni na głębokość ok. 35 μm i rozszerza

jedynie na ok. 3-4 μm , topiąc się i ulegając następnie ponownej krystalizacji (rys. 4.4). W sąsiedztwie tego obszaru występuje ogromna prędkość chłodzenia rzędu 10^{12} K/s, a kolejny impuls absorbowany na jego granicy wywołuje powstanie termicznej fali uderzeniowej, która propagując się w kierunku powierzchni, na którą oddziałuje wiązka laserowa, powoduje powstanie warstwy o dużej koncentracji dyslokacji. Termiczna fala uderzeniowa pochodząca od następnego impulsu oddziałuje częściowo z obszarem dyslokacji, inicjując propagowanie się pęknięć prostopadłych do powierzchni płytki krzemowej (rys. 4.4). Spowodowanie niewielkich naprężeń rozciągających taśmę nośnej, do której przyklejona była płytka, umożliwia rozdzielenie nawet bardzo subtelnych struktur bez ich uszkodzenia.



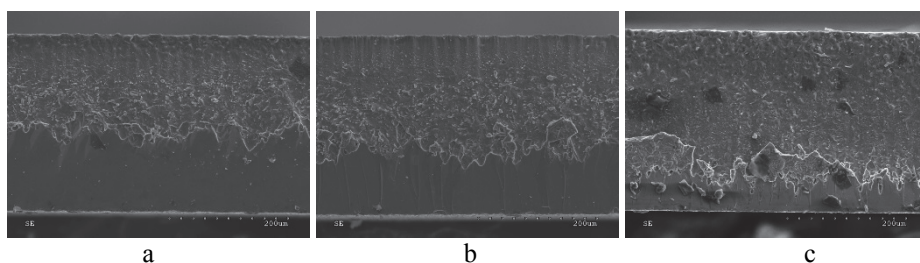
Rys. 4.4. Efekty metody utajonego dzielenia: a) warstwa ponownie krystalizowana podzieleniu płytki, widoczne skutki naprężeń propagujących się do powierzchni (okręgi); b) przykład podzielonej struktury

Źródło: [7] za pozwoleniem SPIE – The International Society for Optics and Photonics.

Metody utajonego dzielenia nie można zastosować, gdy na powierzchni znajdują się warstwy pasywacyjne lub metaliczne struktury testowe.

4.1.3. Ablacyjne dzielenie struktur

Metoda „cięcia ablacyjnego” materiałów półprzewodnikowych polega na ablacyjnym usuwaniu materiału impulsową wiązką laserową [4, 8-12]. Istotne dla oddziaływania ablacyjnego jest zastosowanie krótkich impulsów, w wyniku których fotony promieniowania pochłaniane są silnie w warstwie o submikrometrowej grubości, w czasie krótszym niż czas dyfuzji ciepła z obszaru oddziaływania wiązki. Materiał przechodzi w stan lotny lub w stan plazmy bez znaczącego udziału fazy ciekłej. Ablacyjne dzielenie może przyjmować dwie formy: 1) skanowana wiązka laserowa wytwarza nacięcie, a struktury są rozdzielane poprzez wywarcie nacisku (łamane); 2) wielo- lub jednokrotne przejście wiązki laserowej przecina materiał na całej grubości. Pierwsza forma jest podobna do metody laserowego nacinania, wyróżnia ją jednakże ablacyjny mechanizm usuwania materiału z obszaru oddziaływania wiązki i głębokość nacięcia. W ablacyjnym usuwaniu materiału występują dwie fazy procesu. Pierwsza to oddzielanie materiału od podłoża na drodze ablacji, druga to nie mniej istotny transfer uwolnionego materiału, decydujący o geometrii i „czystości” cięcia. Przebieg drugiej fazy decyduje ostatecznie o efektywności procesu i jakości. Osadzanie wyparowanego lub stopionego materiału jest główną wadą cięcia ablacyjnego. Zastosowanie gazu, wspomagającego usuwanie produktów ablacji, przyczynia się do zwiększenia jakości powierzchni ścian i krawędzi.



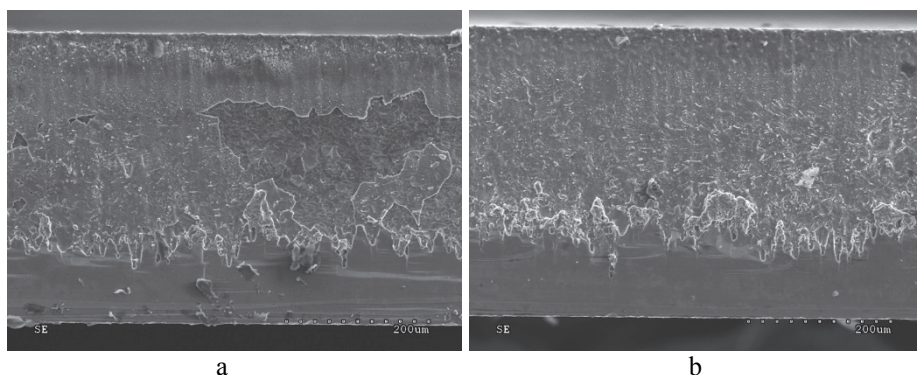
Rys. 4.5. Ablacyjne cięcie płytki krzemowej o grubości 300 μm , $t_i = 220$ ns; $E_i = 570$ μJ , $f_{\text{rep}} = 35$ kHz, $v_{\text{skan}} = 600$ mm/s: a) liczba skanów 60; b) liczba skanów 120; c) liczba skanów 240

Źródło: opracowanie własne.

W cięciu ablacyjnym stosowane są przede wszystkim lasery Nd:YAG generujące podstawową (1064 nm) lub 3 harmoniczną (355 nm) oraz lasery Nd:YLF (1047 nm), generujące impulsy o czasie trwania od 10 ps do 50-70 ns, a ostatnio także lasery femtosekundowe [9, 12, 13]. Energia impulsów laserów piko- i nanosekundowych mieści się w przedziale 100-700 μJ , prędkość skanowania wiązki 200-600 mm/s. Impulsy powtarzane są z częstotliwością kilkudziesięciu kHz. Całkowite przecięcie podłoża o grubości 200 μm wymaga kilkudziesięciu do kilkuset skanów wiązki, stąd efektywna prędkość cięcia wynosi

1-10 mm/s. Wybrane wyniki uzyskane przez autora dotyczące ablacyjnego cięcia materiałów półprzewodnikowych nanosekundowymi impulsami lasera światłowodowego ($\lambda = 1062$ nm) pokazano na rys. 4.5-4.8.

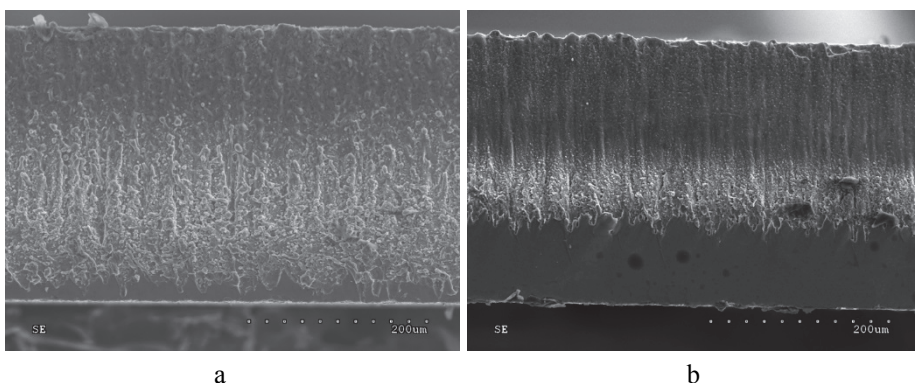
Z porównania nacięć wykonanych przy tych samych parametrach procesu (rys. 4.5) wynika oczywisty wniosek o zwiększaniu się głębokości cięcia ze wzrostem liczby skanów wiązki laserowej. Zależność ta jest wyraźnie nieliniowa – dwukrotne (rys. 4.5.b) i czterokrotne (rys. 4.5c) zwiększenie liczby skanów spowodowało jedynie wzrost głębokości cięcia h w proporcji 1 : 1,25 : 1,63. Jest kilka przyczyn takiej nasycającej się zależności $h = f(n_{skan})$. Wiązka laserowa przy każdym kolejnym przejściu oddziałuje z materiałem oddalonym od płaszczyzny ogniskowej, co oznacza coraz mniejszą wartość fluencji, nawet uwzględniając dużą głębię ostrości promieniowania lasera światłowodowego ogniskowanego przez obiektyw. Wraz z kolejnymi skanami zwiększa się intensywność odbić fali od ścianek, obniżając szybkość pogłębiania się nacięcia. Usuwanie produktów ablacji jest utrudnione z kanału coraz głębszego. Wreszcie ekranujące działanie plazmy zwiększa się przy następujących po sobie skanach. Wymienione czynniki skutkują zwiększoną absorpcją energii wiązki przez ściany boczne i przyczyniają się nie tylko do zmniejszania się efektywności cięcia. Ze wzrostem liczby skanów maleje grubość obszaru charakterystycznego dla ablacyjnego usuwania materiału (charakterystyczne prążki), a rośnie zasięg głębokości cięcia, która uległa nadtopieniu.



Rys. 4.6. Wpływ ciśnienia gazu (Ar) na jakość ścian ablacyjnego cięcia krzemu o grubości 400 μm , $t_i = 220$ ns; $E_i = 570$ μJ , $f_{rep} = 35$ kHz, $v_{skan} = 600$ mm/s, liczba skanów 400: a) ciśnienie argonu XD; b) ciśnienie argonu

Źródło: opracowanie własne.

Jakość powierzchni ścian cięcia zależy silnie od przepływu gazu. Małe ciśnienie wydmuchu oznacza większe odkładanie się frakcji stopionej na ściankach, częściowo niezespólonej z nimi (rys. 4.6a). Duże ciśnienie gazu powoduje poprawę jakości cięcia (rys. 4.6b).



a

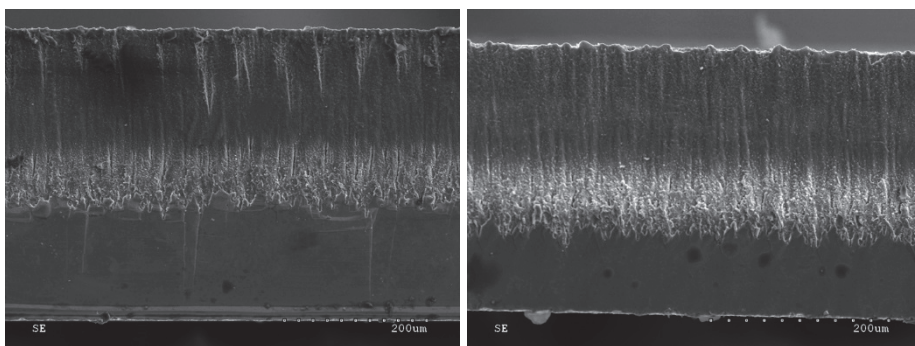
b

Rys. 4.7. Wpływ czasu trwania impulsu na ablacyjne cięcie płytek krzemowych:

a) $t_i = 220 \text{ ns}$, $E_i = 570 \text{ μJ}$, $f_{\text{rep}} = 35 \text{ kHz}$, $v_{\text{skan}} = 600 \text{ mm/s}$;

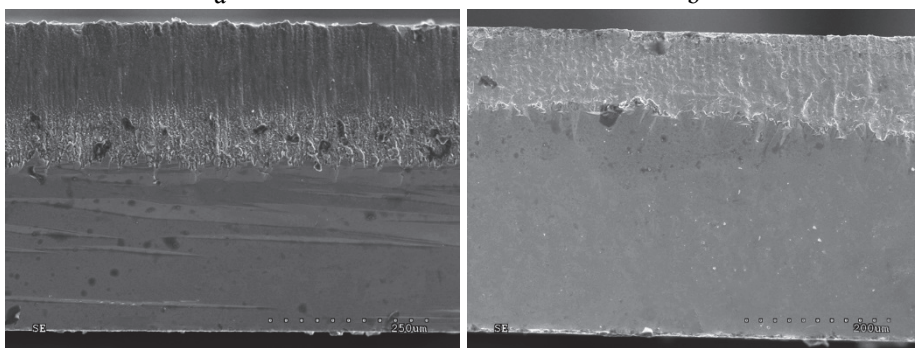
b) $t_i = 15 \text{ ns}$, $E_i = 68 \text{ μJ}$, $f_{\text{rep}} = 290 \text{ kHz}$, $v_{\text{skan}} = 3500 \text{ mm/s}$

Źródło: opracowanie własne.



a

b



c

d

Rys. 4.8. Porównanie efektów cięcia różnych materiałów półprzewodnikowych w procesie o tych samych parametrach; cięcie linią ablacyjną o szerokości 80 μm z przesuwem skanów o 10 μm , $E_i = 68 \text{ μJ}$, $f_{\text{rep}} = 290 \text{ kHz}$, $v_{\text{skan}} = 3500 \text{ mm/s}$, liczba skanów 20; a) płytka Si, grubość 400 μm ; b) płytka Si, grubość 300 μm ; c) płytka Ge, grubość 500 μm ; d) płytka GaAs, grubość 400 μm

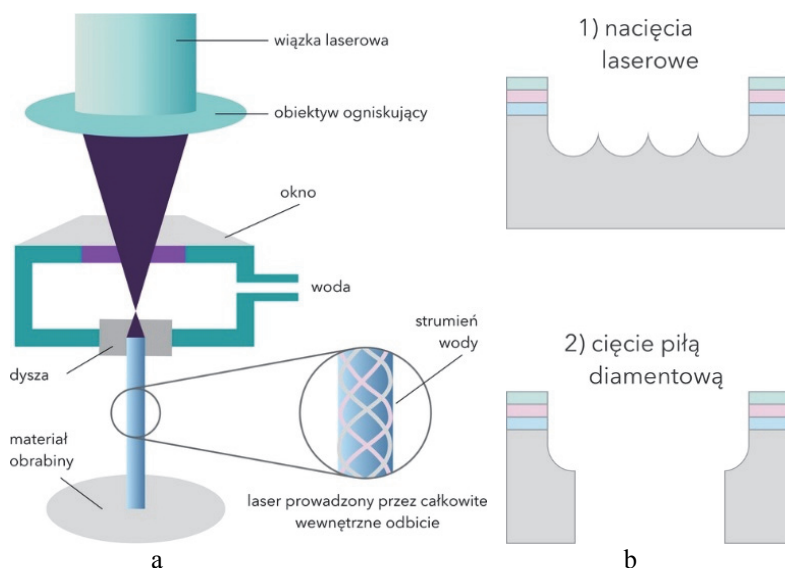
Źródło: opracowanie własne.

Czas trwania impulsów odgrywa istotny wpływ na jakość cięcia, co pokazano na rys. 4.7. Morfologia powierzchni cięcia w przypadku impulsów o czasie $t_i = 15$ ns wykazuje ślady ablacyjnego usuwania materiału, podczas gdy dla impulsów $t_i = 220$ ns widać wyraźnie warstwę nadtopioną. W cięciu materiałów półprzewodnikowych należy zatem stosować impulsy o jak najkrótszym czasie trwania.

Obrazy mikroskopowe SEM ujawniły różnice w skuteczności cięcia różnych materiałów półprzewodnikowych z wykorzystaniem lasera światłowodowego. Najbardziej podatny na cięcie ablacyjne jest krzem, mniej podatny german, najmniej skuteczne jest cięcie arsenku galu. Te różnice nie były jednakże decydujące dla skutecznego podziału płytek po cięciu. Podatność na ablację tłumaczą w dużym stopniu różnice wartości dyfuzyjności temperaturowej, które wynoszą dla krzemu, germanu oraz arsenku galu odpowiednio $8,9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $3,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $3,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Jakość ścian cięcia we wszystkich przypadkach wykazuje charakterystyczne dla ablacji prążkowanie.

4.1.4. Metody hybrydowe

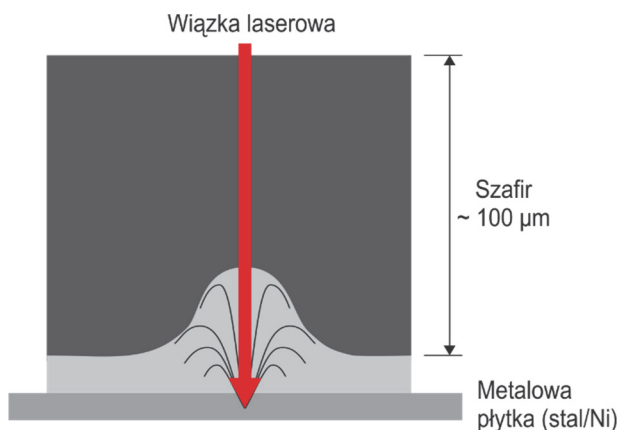
Niekorzystne efekty ablacyjnego dzielenia płytek, do których zalicza się osadzanie się produktów ablacji oraz występowanie pewnej strefy wpływu ciepła, są tylko częściowo niwelowane poprzez zastosowanie gazu. Ponadto obecność warstw izolacyjnych o małej wartości przenikalności dielektrycznej podatnych na delaminację termiczną oraz warstw metalizacji praktycznie wyklucza zastosowanie laserowego cięcia ablacyjnego.



Rys. 4.9. Hybrydowe metody cięcia podłoży półprzewodnikowych z wykorzystaniem lasera: a) cięcie laserowe z mikrostrumieniem wody; b) cięcie laserowo-mechaniczne
Źródło: wg [14].

Opracowano kilka metod hybrydowych z udziałem wiązki laserowej, które umożliwiają dzielenie struktur wielowarstwowych. Dwie z nich stosowane w praktyce schematycznie przedstawiono na rys. 4.10.

Cięcie laserowe z mikrostrumieniem wody (water micro jet) (rys. 4.9a) opracowane przez firmę Synova może zapewnić wysoką jakość krawędzi i ścianek [14]. Mikrostrumień wody o średnicy rzędu $50\text{ }\mu\text{m}$ jest jednocześnie światłowodem dla promieniowania laserowego, dzięki czemu energia wiązki dociera łatwiej do dna zagłębienia i tworzy się głębszy rowek. W procesie tym stosuje się impulsowy laser Nd:YAG o mocy 100 do 500 W, a woda tłoczona jest przez mikro dyszę (średnica 25-150 μm) pod ciśnieniem 2-50 MPa. Energię niezbędną do usuwania materiału zapewnia wiązka laserowa, a strumień wody (poza funkcją światłowodu) służy do przepłukiwania i chłodzenia. Problemem jest obecność wody, którą należy usuwać. Druga metoda hybrydowa to skojarzenie ablacji laserowej i cięcia mechanicznego. W pierwszej fazie wiązka laserowa wykonuje szereg nacięć poprzez delikatne warstwy dielektryczne i metalizację. W drugim etapie następuje mechaniczne cięcie podłoża.



Rys. 4.10. Metoda laserowej ablacji pośredniej w zastosowaniu do cięcia podłoży

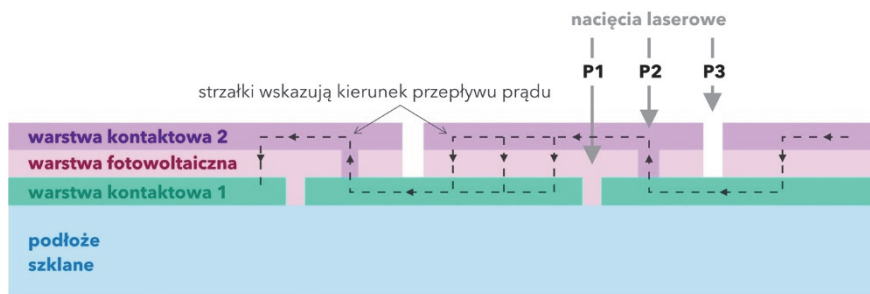
Źródło: wg [15].

Pewien szczególny przypadek to dzielenie płytek, które nie absorbują w dostatecznej mierze promieniowania laserowego. Rozwiązaniem może być metoda ablacji pośredniej wywołanej wiązką lasera Nd:YAG (1064 nm) z przełączaniem dobroci (Q-switch) [15]. Schemat procesu pokazano na rys. 4.10. Płytkę szafirową umieszczoną jest na metalowym podłożu (np. stal, stal pokryta Ni, aluminium), na którego powierzchni ogniskowana jest wiązka laserowa, powodując jego ablację. Generowany obłok plazmowy wytwarza punktowe uszkodzenie na głębokości większej niż $25\text{ }\mu\text{m}$ licząc od dolnej powierzchni płytki szafirowej. Szerokość warstwy uszkodzonej wzdłuż krawędzi cięcia jest mniejsza niż $50\text{ }\mu\text{m}$. Do ablacji powierzchni metalowego podłoża wykorzystuje się impulsy o czasie trwania rzędu 100-200 ns powtarzane z częstotliwością 10 kHz, przy prędkości skanowania 20 mm/s. Metodę zastosowano m.in. do podzielenia 10000

struktur diod LED $400 \times 400 \mu\text{m}$ emitujących barwę niebieską wytworzonych na podłożu szafirowym o średnicy 2 cale. Stosowane są również technologie hybrydowe wspomagające trawienie chemiczne albo wykorzystujące wiązkę laserową wspomaganą dyszą wodną zdystansowaną względem osi wiązki laserowej.

4.1.5. Złożone przypadki cięcia laserowego

Szczególną rolę odgrywają lasery w technologii ogniw cienkowarstwowych [16-18]. Cienkowarstwowe panele fotowoltaiczne wytwarzane są jako struktury warstwowe, które są dzielone na wiele pojedynczych ogniw połączonych szeregowo. Pożądaną architekturę ogniwa uzyskuje się dzięki kolejnym procesom laserowego nacinania (scribing) funkcjonalnych warstw ogniwa, czyli przezroczystej warstwy przewodzącego tlenku (najczęściej ITO), warstwy amorficznego krzemu a-Si oraz metalizacji (Al). Schematycznie udział laserów w wytwarzaniu ogniw cienkowarstwowych przedstawia rys. 4.11.



Rys. 4.11. Laserowe cięcie w procesie wytwarzania fotowoltaicznych ogniw cienkowarstwowych
Źródło wg [16].

4.1.6. Wycinanie elementów z materiałów półprzewodnikowych

Chociaż dzielenie struktur półprzewodnikowych w procesach z udziałem laserów ma olbrzymie znaczenie praktyczne, możliwości wiązki laserowej wykorzystuje się również do innych rodzajów cięcia materiałów półprzewodnikowych. Poniżej przedstawiono własne przykłady takich zastosowań – nacinanie i wycinanie elementów z ogniw fotowoltaicznych, mono i polikrystalicznych oraz cięcie krzemowych elementów MEMS

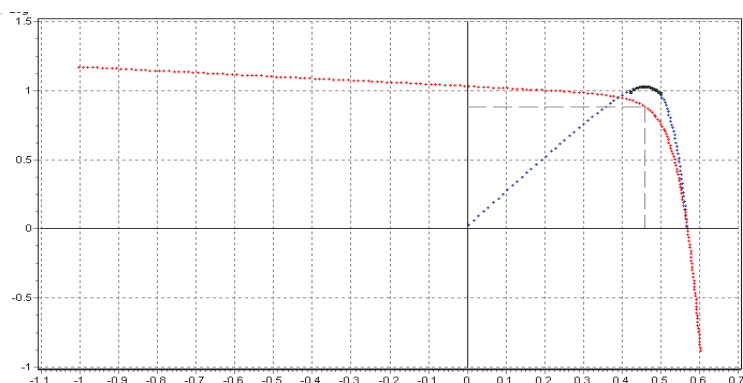
Do standardowych mikrotechnologii laserowych w produkcji i badaniach fotowoltaicznych ogniw krzemowych, podobnie jak w przypadku innych przyrządów półprzewodnikowych, należą cięcie i dzielenie struktur (p. 4.2.1). Wykorzystywane w praktyce panele fotowoltaiczne krzemowe łączone są z pojedynczych ogniw w kształcie prostokąta lub kwadratu, co wynika z technologii wytwarzania podstawowych materiałów do ich produkcji – krzemu monokrystalicznego lub polikrystalicznego. Podobne kształty mają także małe ogniwa o powierzchni kilku cm^2 stosowane do zasilania kalkulatorów, zabawek, źródeł światła małej mocy. Także w architekturze, w zastosowaniach wykazujących walory „pozatechniczne”, wykorzystuje się ogniwa o standardowych kształtach.

Laserowe ablacyjne wycinanie dowolnych, także krzywoliniowych kształtów, zrealizowano przy wykorzystaniu systemu mikroobróbki laserowej, którego zasadnicze elementy stanowiły źródło promieniowania laserowego oraz precyzyjny skaner wiązki. Zastosowano jednomodowy laser redENERGY G3 SM 20W. Przemieszczaniem wiązki sterował skaner XTREME (NUTFIELD TECHNOLOGY, INC.), wyposażony w obiektywy F-Theta o ogniskowych 100 lub 165 mm. Przykładowe kształty elementów wycinanych z krzemowych ogniw mono- i polikrystalicznych pokazano na rys. 4.12.



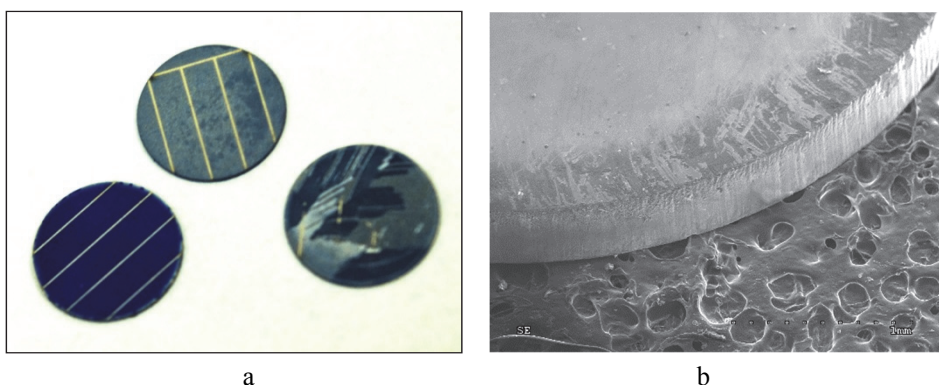
Rys. 4.12. Kształty wycięte z krzemowych ogniw fotowoltaicznych mono- i polikrystalicznych, laser światłowodowy 1064 nm, impulsy nanosekundowe
Źródło: opracowanie własne.

Optymalizując parametry procesu wycinania laserowego, stwierdzono, że skuteczna obróbka ogniw krzemowych możliwa jest w dość szerokim przedziale czasu trwania impulsów (15-200 ns) i częstotliwości powtarzania (35-150 kHz), na poziomie średniej mocy wiązki powyżej 8W. W zależności od charakteru procesu ablacyjnego można zauważyć różną morfologię krawędzi. Powierzchnia podziału pokryta drobnymi nadtopieniami powstaje w wyniku procesu, charakteryzującego się impulsami dłuższymi (200 ns) i małą częstotliwością powtarzania. Przy zastosowaniu impulsów krótszych i większej częstotliwości nadtopienia nie występują. Strefa wpływu cięcia wokół krawędzi jest niewielka i nie degraduje funkcjonalnych warstw na powierzchni ogniwa (rys. 4.14b). Parametry optoelektroniczne wyciętych ogniw w minimalnym stopniu uległy pogorszeniu, co potwierdza przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej oraz krzywej mocy (rys. 4.13) [19]. Różnorodność kształtów wycinanych z ogniw jest praktycznie nieograniczona. Dostępne układy scalone umożliwiają integrację matrycy z wyciętymi elementami i pozyskiwanie z niej energii, pomimo niejednakowych powierzchni elementów, a zatem także mocy każdego z nich.



Rys. 4.13. Wykres charakterystyki prądowo-napięciowej oraz charakterystyki mocy ognia słonecznego wyciętego w kształcie serca, w warunkach AM1,5 STC
Źródło: opracowanie własne, [19].

Laserowe cięcie wykorzystano także w badaniach ogniw z fotokonwersją typu „down-shifting”, w których zastosowano technologię nanocząsteczkowo modyfikowanych warstw tlenku cynku (nanocząstki ZnO) jako warstw luminescencyjnych.



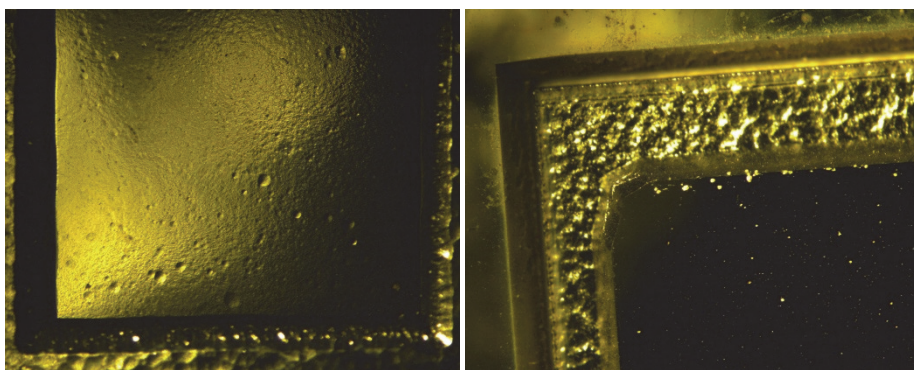
Rys. 4.14. Ogniwa testowe z warstwą konwersyjną: a) wycinane laserem światłowodowym kształty ogniw ($t_i = 25$ ns, $E_i = 170$ μ J, $f = 170$ kHz);
 b) obraz mikroskopowy SEM krawędzi cięcia
Źródło: opracowanie własne.

Specyfika wykorzystywanej technologii wymaga stosowania ogniw słonecznych o kształcie kołowym, którego średnica wynosi około 1,5 cm. Z tego powodu w celu otrzymania kontrolowanych parametrów próbek optymalną techniką wykonania ogniw testowych jest ich wytworzenie na standardowych podłożach krzemowych, a następnie precyzyjne wycięcie kształtów kołowych o zadanej średnicy. Na rys. 4.14 przedstawiono przykładowe ogniwa testowe oraz obrazy mikroskopowe SEM krawędzi cięcia.

Inne ugruntowane w praktyce operacje w technologii ogniw krzemowych mono- i polikrystalicznych wykorzystujące lasery to: żłobienie rowków w technologii ogniw z kontaktami zagrzebanymi (LGBC – Laser Grooved Buried Contact) [17], izolowanie krawędzi (rozdzielenie obszarów o różnym typie domieszkowania), Lasery (Nd:YAG 1064 nm, impulsy 200 ns) zastosowano także do izolowania obszarów zwartych w ogniwach fotowoltaicznych [18], a ostatnio do naprawiania ogniw z kontaktami tylnymi.

Uwalnianie membran krzemowych

Systemy membranowe są znanym elementem mikrosystemów. Stosunkowo łatwo wytworzyć je można w krzemie, wykorzystując technologię mokrego trawienia anizotropowego.



Rys. 4.15. Membrana wytrawiona w roztworze KOH: a) obraz mikroskopowy powierzchni; b) fragment belki jednostronnie zamocowanej z masą sejsmiczną, uwolnionej z wykorzystaniem cięcia laserowego

Źródło: opracowanie własne, [20].

Technologia ta wymaga maskowania i jest niejednakowo skuteczna w obróbce krzemu o różnej orientacji krystalograficznej. Osobny problem dla technologii trawienia mokrego stanowi uwalnianie belek i membran. Technologię ablacyjnego cięcia laserowego zastosowano do uwalniania membran wytworzonych w procesie trawienia mokrego. W płytkach Si <100> o wymiarach 10 mm na 10 mm i grubości 380 μm wykonano membrany metodą trawienia mokrego w roztworze KOH. W centralnej części membrany wykonano mikrobełki jednostronnie zamocowane z masą sejsmiczną na końcu belki (rys. 4.15). Badane belki miały długość 6 i 12 mm, szerokość 3 i 6 mm, oraz grubość 20 μm , 40 μm , 60 μm .

Uwolnione membrany (belki) posłużyły m.in. do skonstruowania mikrokrzemowych czujników do pomiaru drgań mechanicznych [20]. Do pomiarów zmiany położenia drgającej membrany zastosowano światłowodowy przetwornik optoelektroniczny. Wyniki badań doświadczalnych wykazały prawidłowe działanie przetwornika, co potwierdza także dobrą jakość cięcia laserowego.

4.1.7. Cięcie materiałów ceramicznych

Materiały ceramiczne zajmują ważne miejsce w elektronice i konstrukcji mikrosystemów, obok uznawanych za tradycyjne w tej dziedzinie materiałów półprzewodnikowych (głównie krzem) oraz materiałów polimerowych i metalicznych.

Tabela 4.1. Właściwości różnych rodzajów ceramiki

Właściwość	Jednostka	Rodzaj ceramiki		
		Al ₂ O ₃ (99%)	AlN	YTZP
Gęstość	kg/m ³	3,85×10 ³	3,4×10 ³	6.0 × 10 ³
Moduł sprężystości	GPa	331	320	200
Wytrzymałość na zginanie	MPa	360	310	750
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	2160	-	2000
Twardość	GPa	15,2	10,4	12,3
Rozszerzalność cieplna (20°C)	1/°C	7,6 × 10 ⁻⁶	4,6 × 10 ⁻⁶	10.3 × 10 ⁻⁶
Przewodność cieplna	W/(m*K)	29	150	2-3
Ciepło właściwe	J/(kg*K)	880	710	460
Temperatura topnienia	K	2323	2470	2950
Temperatura wrzenia	K	3253	2790	4573

Źródło: opracowanie własne.

Wybitne właściwości ceramik, jak twardość, biokompatybilność, wytrzymałość na wysoką temperaturę, odporność na środowiska agresywne, powodują, że są one wykorzystywane do wytwarzania takich elementów jak mieszalniki, filtry, pompy, zawory, detektory, kanały rozprowadzające i separujące w wielu rodzajach mikrosystemów. Podzespoły ceramiczne stanowią ważne funkcjonalne i strukturalne części takich mikrosystemów, jak podzespoły elektroniczne, mikro-urządzenia biomedyczne, mikrosystemy bioanalityczne, mikromaszyny i mikro-aktuatory, mikrofluidyka i mikrosystemy cieczowe, czujniki promieniowania, areonautyka i zastosowania instrumentalne, pomiary fizyczne i motoryzacja. Tworzywa szklano-ceramiczne (witroceramika) stosowane są jako aktywne ośrodki laserowe, pasywne absorbery i falowody.

Podstawowym materiałem ceramicznym w elektronice była i jest nadal ceramika alundowa (Al₂O₃). Ostatnio, dzięki bardzo dobrej przewodności cieplnej, coraz większe znaczenie zyskała ceramika AlN. Trzeci ważny rodzaj ceramiki,

stosowany w obszarze elektroniki, to ceramika cyrkonowa stabilizowana itrem, która jest stosowana m.in. jako elektrolit lub anoda w ogniwach paliwowych. Właściwości tych ceramik zestawiono w tab. 4.1. Na uwagę zasługuje bardzo mała wartość konduktywności cieplnej ceramiki cyrkonowej, ok. 10 razy mniejsza w porównaniu do ceramiki alundowej. Ma to korzystny wpływ na laserową obróbkę tego materiału.

Wszystkie trzy rodzaje ceramiki mają bardzo dobre i porównywalne właściwości mechaniczne. Na szczególną uwagę zasługują znaczne różnice odnośnie do parametrów termofizycznych, szczególnie wartość przewodności cieplnej. Wybitnie duża wartość przewodności, która charakteryzuje ceramikę AlN, była inspiracją do zastosowania jej jako materiału na podłoża elementów elektronicznych.

Główne zainteresowanie badaczy i technologów skupione było początkowo na laserowym cięciu ceramiki, w tym ceramiki alundowej [21]. Z punktu widzenia mechanizmów fizycznych wśród metod cięcia ceramiki wykorzystujących wiązkę laserową można wyróżnić: a – trasowanie i łamanie; b – cięcie poprzez odparowanie lub topienie i wydmuchiwanie stopionego materiału; c – technika kontrolowanego pęknięcia wspomaganego chłodzeniem powietrznym lub chłodzeniem wodnym [22, 23].

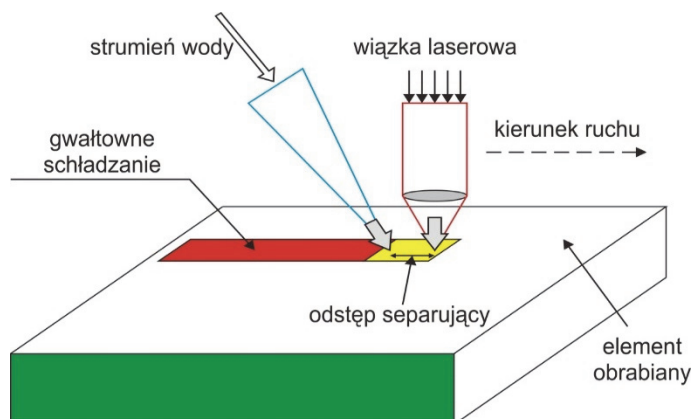
W metodzie trasowania (a) wyróżnia się dwa podejścia: 1) przemieszczająca się ciągła wiązka laserowa wytwarza poprzez odparowanie głęboki rowek; 2) impulsowa wiązka wytwarza szereg nieprzelotowych otworów o głębokości mniejszej lub porównywalnej z połową grubości płytki. Wywarcie nacisku na spodnią powierzchnię płytki za pomocą wałka łamiącego dzieli płytkę wzdłuż linii skanowania wiązki laserowej. Istotnym wymaganiem w tej metodzie jest bardzo dobre ogniskowanie wiązki na powierzchni materiału, zapewniające wąską linię podziału. W laserowym trasowaniu ceramiki stosowane są zarówno lasery CO₂ o działaniu ciągłym i impulsowym. Typowe warunki procesu z laserem CO₂ cw to moc 100W, a prędkość trasowania do 1500 mm/s. Dobre wyniki przyniosło zastosowanie lasera CO₂ z planarnym falowodem generującego wiązkę quasi-cw, w impulsach od 50 do 800 μs [24]. Optymalne warunki trasowania, bez zalegania fragmentów fazy stopionej na dnie otworów, osiągnięto dla impulsów o czasie trwania 250 μs, energii 50 mJ, powtarzanych z częstotliwością 2 kHz i prędkości skanowania 320 mm/s.

Metoda (b) cięcia poprzez odparowanie lub topienie i wydmuchiwanie stopionej ceramiki jest przykładem klasycznego laserowego cięcia materiałów. Przetopieniu ulega materiał zasadniczo na całej jego grubości, a gaz roboczy wydmuchuje stopione frakcje. Proces cięcia wymaga powierzchniowej gęstości mocy rzędu 10¹⁰ W/m². W tej metodzie stosowane są lasery CO₂ o mocy do 500 W. Przy średnicy plamki rzędu 0,2 mm osiąga się prędkość cięcia do 20 mm/s. Cięcie poprzez odparowanie i wydmuch może być także realizowane wiązką ciągłą lasera światłowodowego ($\lambda = 1062$ nm) o mocy 300÷1000W przy prędkości skanowania rzędu 300 mm/s. Jakość krawędzi cięcia dla tych procesów nie jest nadzwyczajna, na dolnej krawędzi pozostaje osadzony wytopiony materiał, a ściany cięcia mają prążkowaną powierzchnię, wynikającą z niestabilnej propagacji frontu cięcia (por. rozdz. 3). Efekt prążkowania można częściowo

zniwelować stosując wiązkę impulsową lasera Nd:YAG pompowanego diodami (laser DPSS), przy bardzo starannie dobranych parametrach procesu: średnia moc lasera 360-420W, energia impulsów 23.7-34.1 mJ, średnica plamki 300 μm , częstotliwość powtarzania impulsów 12-15 kHz, czas trwania impulsów 50-55 ns, prędkość cięcia 120-270 mm/min, ciśnienie gazu (N_2) 1-1,5 bar [25].

Odmianą metody jest cięcie ablacyjne impulsami nanosekundowymi lub pikosekundowymi, a nawet femtosekundowymi, przy czym nacięcie ma głębokość od kilku do kilkunastu mikrometrów, zatem do pełnego przecięcia wymagane jest wielokrotne przejście wiązki laserowej. W przypadku tych laserów, gdy średnica plamki jest rzędu 15-30 μm , powstaje wąski kanał, co utrudnia usuwanie produktów ablacji i zwiększa ekranowanie plazmy. Ablacyjne cięcie ceramiki impulsami nanosekundowymi ($\lambda = 1062 \text{ nm}$) lub pikosekundowymi daje porównywalną jakość powierzchni. Zgodnie z oczekiwaniami zastosowanie impulsów femtosekundowych może zapewnić lepszą jakość, jednakże przy bardzo małej prędkości cięcia. Przy zastosowaniu impulsów o czasie trwania 150 fs, średniej mocy 700-800 mW przeliczony czas przecięcia płytki o grubości 1 mm na długości 1 mm wynosi 105 s [26]. W zoptymalizowanym procesie, w którym kolejne przejście wiązki laserowej wykonane było przy zagłębianiu się płaszczyzny ogniska o odcinek równy głębokości ablacji spowodowanej pojedynczym skanowaniem, efektywna prędkość przecięcia zmalała ok. czterokrotnie [27].

Metoda kontrolowanego termicznego pęknięcia (c) polega na wytworzeniu, dzięki zaabsorbowaniu energii wiązki laserowej, lokalnego pola naprężeń, które powodują dzielenie materiału wzdłuż ścieżki poruszania się wiązki laserowej. Naprężenia rozciągające wywołane nagrzewaniem krawędzi płytki powodują początek pęknięcia, które przesuwa się wzdłuż linii ruchu wiązki. Naprężenia wokół plamki lasera są ściskające, co po przejściu wiązki objawia się indukowaniem się resztkowych naprężeń rozciągających w pobliżu górnej powierzchni płytki. Zainicjowane pęknięcie propaguje się od górnej do dolnej powierzchni.



Rys. 4.16. Schemat laserowego cięcia ceramiki metodą kontrolowanego pęknięcia z chłodzeniem wodnym

Źródło: wg [28].

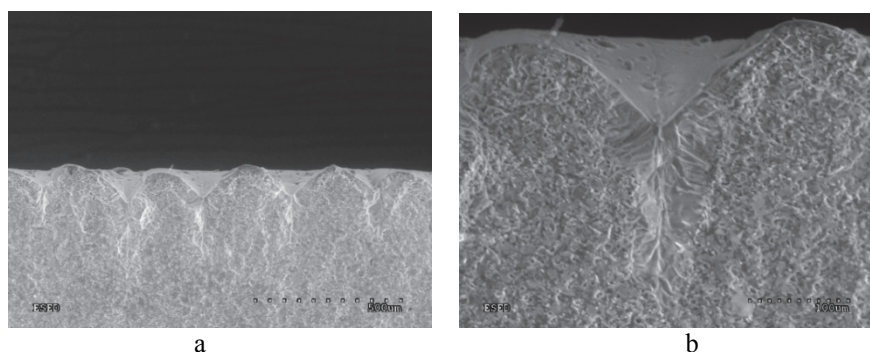
W metodzie tej istotne jest zachowanie pełnej symetrii wiązki, aby pole naprężeń było symetryczne, co zapewnia dzielenie dokładnie wzdłuż trajektorii skanowania. Propagujący się proces pęknięcia nie jest całkowicie stabilny. Niezbędne jest spełnienie drugiego istotnego warunku – zachowanie odpowiedniej prędkości ruchu wiązki.

Problem ten praktycznie nie występuje w hybrydowej metodzie z udziałem strumienia powietrza bądź strumienia wody. Dzięki wymuszonemu chłodzeniu uzyskano pęknięcie stabilnie podążające za wiązką i znaczący wzrost prędkości cięcia oraz poprawę jakości ścian. Metodę kontrolowanego łamania stosuje się zarówno do ceramiki Al_2O_3 [22, 23], jak i AlN [28]. Wiązka laserowa musi być słabo zogniskowana, a prędkość ruchu względem powierzchni duża, rzędu 20-30 mm/s. Typowe parametry procesu przy dzieleniu podłoża o grubości 0,7-1,0 mm wynoszą: moc lasera 100W, średnica w ognisku 0,6 mm, prędkość 25 mm/s.

Dwa istotne problemy brane są pod uwagę przy wyborze metody laserowego dzielenia ceramiki: 1) pożądana jakość powierzchni rozdziału; 2) występowanie i zasięg strefy pęknięć w materiale rozdzielonym. Oczywiście w zastosowaniach przemysłowych ważna jest wydajność procesu (szybkość cięcia) i jego koszty. Jakość powierzchni rozdziału przy zastosowaniu różnych metod cięcia ceramiki w skali submilimetrowej przedyskutowano m.in. w pracy [29]. Najlepszą jakość zapewnia metoda kontrolowanego termicznego łamania, jest to jednocześnie proces najmniej energochłonny. Największej energii wymaga metoda z topieniem i wydmuchiwanym ciekłą frakcją, a jakość cięcia zależy silnie od optymalizacji parametrów procesu. Metoda trasowania nie jest energochłonna, ale nie zapewnia dobrej gładkości ścian z powodu topienia i ponownego zestalania materiału na powierzchni.

Autor przeprowadził badania dotyczące cięcia różnych gatunków ceramiki z zastosowaniem trasowania laserowego oraz cięcia ablacyjnego. Wybrane wyniki przedstawiono na rys. 4.17-4.20.

Metoda trasowania wykorzystująca impulsy milisekundowe może być z dobrym skutkiem zastosowana do dzielenia ceramiki alundowej (rys. 4.17).

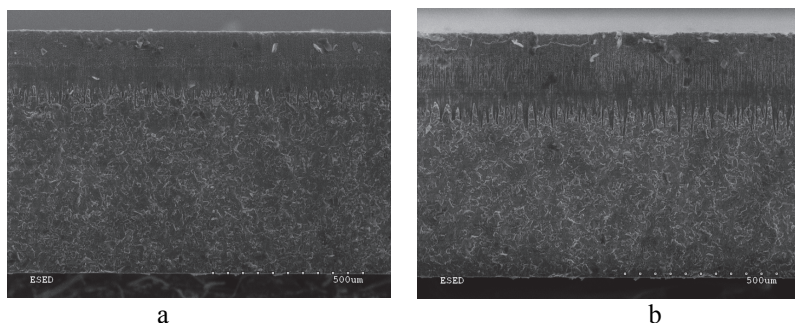


Rys. 4.17. Dzielenie ceramiki alundowej metodą trasowania impulsami lasera Nd:YAG, ($t_i = 4$ ms, $E_i = 2,4$ J, $d_0 = 0,2$ mm, przesunięcie impulsów $\Delta x = 2d_0$):

a) obraz mikroskopowy SEM przełomu; b) powiększony obszar minikrateru

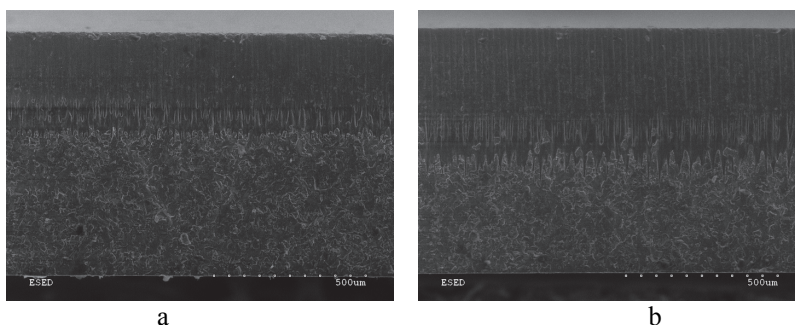
Źródło: opracowanie własne.

Przy niedużej energii impulsu powstaje szereg minikraterów, które generują sieć naprężeń, umożliwiając łatwe podzielenie płytek Al_2O_3 wzdłuż linii prostej. Metoda ta jest również skuteczna przy dzieleniu po linii krzywej o dużym promieniu krzywizny. Oddziaływanie milisekundowe powoduje odparowanie materiału do głębokości porównywalnej z d_0 , natomiast do głębokości ok. $2 \times d_0$ występuje przetopienie i krystalizacja ceramiki.

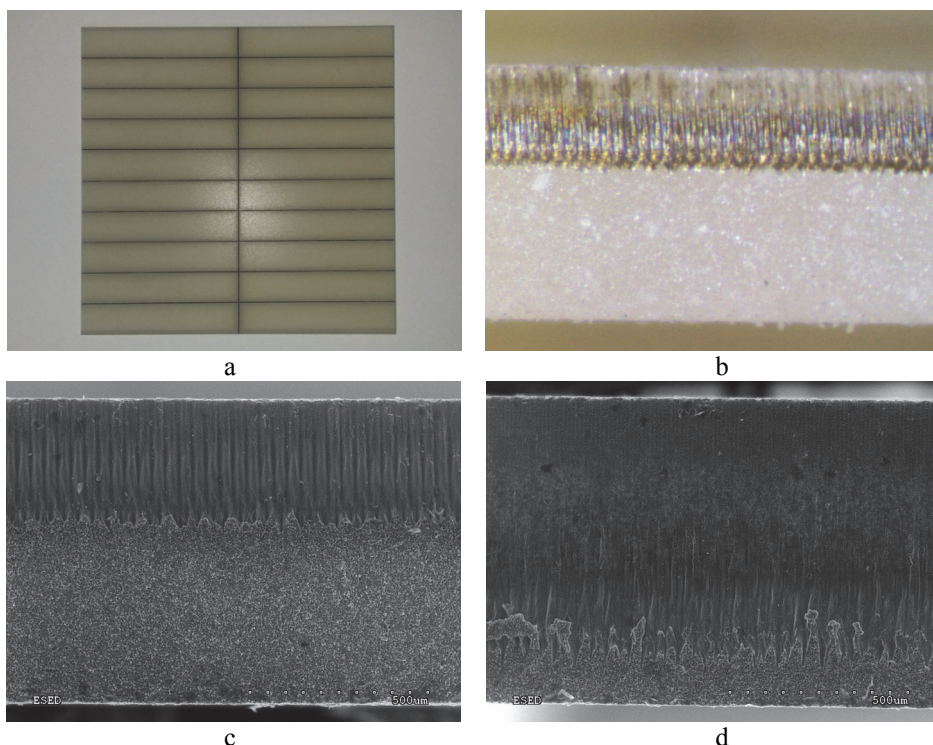


Rys. 4.18. Ablacyjne cięcie ceramiki laserem światłowodowym impulsami nanosekundowymi: a) cięcie linią impulsów, $t_i = 120$ ns, $E_i = 360$ μJ , $f_p = 55$ kHz, $v_{\text{skan}} = 980$ mm/s, liczba skanów 700; b) cięcie linią impulsów, $t_i = 220$ ns, $E_i = 570$ μJ , $f_p = 35$ kHz, $v_{\text{skan}} = 630$ mm/s, liczba skanów 700
Źródło: opracowanie własne.

Wyniki ablacyjnego cięcia ceramiki Al_2O_3 pokazano na rys. 4.18 i 4.19. Obrazy z rys. 4.18a oraz b pozwalają określić wpływ czasu trwania impulsów na skuteczność i jakość cięcia. Lepsza jakość powierzchni (rys. 4.18a) przy zastosowaniu impulsów 120 ns związana jest jednakże z mniejszą głębokością. Zastosowanie impulsów o większej energii pozostawia wyraźniejsze ślady nadtopienia ściany krateru.



Rys. 4.19. Ablacyjne cięcie ceramiki laserem światłowodowym impulsami nanosekundowymi: a) cięcie linią ablacyjną o szerokości 80 μm z przesuwem skanów o 10 μm równoległe do kierunku skanowania, $t_i = 220$ ns, $E_i = 570$ μJ , $f_p = 35$ kHz, $v_{\text{skan}} = 630$ mm/s, liczba skanów 100; b) cięcie linią ablacyjną o szerokości 80 μm z przesuwem skanów o 10 μm prostopadłe do kierunku skanowania, $t_i = 220$ ns, $E_i = 570$ μJ , $f_p = 35$ kHz, $v_{\text{skan}} = 630$ mm/s, liczba skanów 100
Źródło: opracowanie własne.



Rys. 4.20. Cięcie ablacyjne ceramiki AlN: a) obraz optyczny pociętej płytki na podłoża sensorów; b) obraz przełomu po cięciu ablacyjnym; c) cięcie linią impulsów, $t_i = 220$ ns, $E_i = 570$ μ J, $f_{rep} = 35$ kHz, $v_{skan} = 630$ mm/s, liczba skanów – 500; d) cięcie linią ablacyjną o szerokości 80 μ m z przesuwem skanów o 10 μ m równoległe do kierunku skanowania, $t_i = 220$ ns, $E_i = 570$ μ J, $f_p = 35$ kHz, $v_{skan} = 630$ mm/s, liczba skanów – 100

Źródło: opracowanie własne.

Cięcie linią ablacyjną ze skanami przesuniętymi o $0,4 \times d_0$ jest skuteczne i daje równą ścianę podziału. Lepszą jakość zapewnia proces ze skanami przesuniętymi równoległe do kierunku skanowania (rys. 4.19a), co wynika z poszerzenia krateru i łatwiejszego odprowadzania produktów ablacji.

Skanowanie przesunięte prostopadłe do kierunku cięcia jest bardziej skuteczne, ale powstają większe nierówności, które wynikają z krótkiego ruchu wiązki na drodze 80 μ m, wyhamowania i nawrotu. W każdym przypadku pod koniec takiej krótkiej trajektorii wiązki dochodzi do efektywnie dłuższego kontaktu promieniowania laserowego z materiałem.

Wybrane wyniki laserowego cięcia ceramiki AlN laserem światłowodowym z impulsami nanosekundowymi przedstawiono na rys. 4.20. Ponieważ ablacja w zakresie nanosekundowym połączona jest z topieniem materiału, zachodzi dekompozycja AlN i osadzanie się na ściankach cięcia (rys. 4.20b). Wpływ różnego sposobu cięcia ablacyjnego pokazują rys. 5.20c oraz 5.20d. W wyniku cięcia linią impulsów otrzymuje się równą ścianę, z wyraźnymi, głębokimi prążkami. Zastosowanie linii ablacyjnej ze skanami przesuniętymi równoległe do

kierunku skanowania powierzchnia cięcia jest gładka, a skuteczność nacinania płytki bardzo dobra.

4.1.8. Cięcie metali w mikroskali

Laserowe cięcie metali to obok wytwarzania otworów jedna z pierwszych laserowych operacji technologicznych. Rozwój technologii ukierunkowany był na zastąpienie innych metod cięcia, ze wszystkimi przewagami, jakie daje zastosowanie lasera: szybkość, bezdotykowość, brak (lub silne ograniczenie) strefy wpływu ciepła, możliwość cięcia po zadanej, także krzywoliniowej trajektorii. Z oczywistych względów największe zainteresowanie związane było z opracowaniem technologii cięcia materiałów o coraz większej grubości, metali i stopów twardych, trudno poddających się innym rodzajom cięcia, materiałów warstwowych i cienkościennych. Te technologie rozwinęły się głównie na potrzeby przemysłu motoryzacyjnego, lotniczego, chemicznego oraz przetwórstwa i obróbki metali.

Cięciem metali w skali mikro zainteresowane były obszary elektroniki, produkcji urządzeń pomiarowych i precyzyjnych, aparatury naukowej i medycyny. Można odróżnić dwie metody cięcia w skali mikro: a – cięcie poprzez topienie lub odparowanie połączone z wydmuchiwanym materiałem; b – cięcie ablacyjne. Do cięcia metali w skali mikro predestynowane są lasery Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$ i $\lambda = 532 \text{ nm}$) generujące promieniowanie w trybie ciągłym oraz impulsowym w zakresie mikro-, nano- i pikosekundowym, w ograniczonym zakresie stosuje się lasery CO₂ o mocy rzędu 100W [30, 31].

Szczególne zastosowania cięcia w skali mikro dotyczyły folii z metali trudno topliwych [32] oraz kompozytowych folii trudno topliwych [33]. Optymalne cięcie folii tytanowej niezawierające pęknięć, z minimalną strefą wpływu ciepła [32] zrealizowano milisekundowymi impulsami lasera Nd:YAG (1064 nm) o energii 2 J, powtarzanymi z częstotliwością 25 Hz, w atmosferze argonu. Najlepsze wyniki cięcia kompozytowej folii spiekanej o grubości 90 μm , składającej się w 90% z wolframu i 10% stopu NiCu, przyniosło zastosowanie impulsów pikosekundowych lasera o długości fali 532 nm. Nieustanny postęp w rozwoju źródeł energii, w tym baterii litowo-jonowych wywołał nowe zainteresowanie laserowym cięciem cienkich folii, głównie aluminiowych [34-36].

Zastąpienie mechanicznego dzielenia piłą przyrządów elektronicznych w obudowach QFN (Quad Flat No-lead) technologią laserową wymagało opracowania specjalnych warunków procesu. Problem był trudny ze względu na niejednorodność materiałową podłoża, które we fragmencie długości ścieżki stanowiła warstwa miedzi (0,24 mm) na podłożu epoksydowym, a w pozostałym tylko podłożu polimerowe (0,9 mm). Optymalne warunki opracowano dla cięcia wiązką lasera Nd:YAG pompowanego diodami: energia impulsu 4,45 mJ, częstotliwość powtarzania 2 kHz, prędkość przesuwu 2 mm/s [37].

W aparaturze naukowej i urządzeniach diagnostycznych niezbędne są wąskie paski folii metalicznych, spełniające różne funkcje [38, 39]. Wykorzystując laser generujący impulsy femtosekundowe ($\lambda = 1030 \text{ nm}$; $t_i = 550 \text{ fs}$; $E_i = 50 \text{ J}$; $f_{\text{rep}} = 200$

kHz) opracowano cięcie folii Cu oraz Ti o grubości 20-40 μm , na paski o długości 10 mm i szerokości 20 μm [38].

Implanty neuroprostetyczne realizujące funkcję interfejsu mózg-komputer wymagają dużej liczby kanałów (elektrod) do komunikacji z tkanką nerwową. Przykładem takiego rozwiązania są mikroelektrody z folii platynowej o grubości 18 μm na podłożu z gumy silikonowej [40]. Stosując nanosekundowe impulsy lasera Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$; $t_i = 9 \text{ ns}$; $E_i = 0,32 \text{ mJ}$; $f_{\text{rep}} = 200 \text{ Hz}$) wytworzono układ miniaturowych elektrod z polami kontaktowymi o wymiarach $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$, ścieżkami o szerokości 60 μm , długości 10 mm oraz okrągłymi elektrodami o średnicy 50 μm .

W tym krótkim przeglądzie niestandardowych przykładów cięcia laserowego w skali mikro nie może zabraknąć informacji o wycinaniu stentów – ażurowych elementów implantowanych do przewężonych chorobowo naczyń krwionośnych. Laserowe wycinanie stentów w cienkościennych rurkach ze stali 316L realizowane było mikrosekundowymi (50-100 μs) impulsami lasera Nd:YAG o energii 6-80 mJ powtarzanymi z częstotliwością 1000-30 Hz [41]. Zastosowanie wody w procesie wycinania mikrosekundowymi impulsami lasera światłowodowego znacząco poprawiło jakość cięcia [42]. W rurkach z nitinolu (Ni-50%Ti) o średnicy 5 mm i grubości ścianki 280 μm oraz rurkach ze stopu platynowo-irydowego (Pt-10%Ir) o średnicy 1,88 i grubości ścianki 67 μm wycinano precyzyjne stenty impulsami pikosekundowymi (6 ps) lasera UV ($\lambda = 343 \text{ nm}$) z częstotliwością powtarzania 200 kHz [43]. Wycinanie stentów ze stopu nitinol ze zwiększoną wydajnością osiągnięto dzięki optymalizacji skanowania wiązki lasera femtosekundowego [44].

Opisane powyżej wybrane różnorodne i oryginalne przykłady laserowego cięcia metali w mikroskali miały za zadanie zilustrować możliwości laserowej technologii w tym obszarze. Jednym z takich przykładów jest również opracowana przez autora technologia laserowego kształtowania topików bezpiecznikowych.

4.1.9. Zastosowania laserowego cięcia w mikroskali

Wycinanie topików bezpiecznikowych

Bezpieczniki topikowe mimo swej długiej historii są stosowane nadal i należą do najszybciej działających zabezpieczeń ograniczających prądy zakłócenio-
we. Problemy materiałowe, niezawodności oraz modelowania bezpieczników topikowych są ciągle rozwiązywane. Najistotniejszym elementem wkładki topikowej jest topik, wykonany najczęściej ze srebra lub miedzi, chociaż w celu obniżenia ceny w niektórych konstrukcjach wkładek topikowych ze srebra wykonane są jedynie te elementy topików najbardziej narażone na utlenianie się, a pozostałe wykonane są z miedzi. Przydatność materiału w zastosowaniu na topiki ocenia się na podstawie stałej Mayera, którą z dobrym przybliżeniem można przedstawić następująco:

$$K = \frac{c_t}{\rho_0} \ln(1 + \alpha t_{\text{top}}) + \frac{1}{2} \frac{H}{\rho_1} \left(1 + \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \quad (4.1)$$

gdzie: c_t – ciepło właściwe materiału topika, t_{top} – temperatura topnienia topika, ρ_0, ρ_1, ρ_2 – rezystywność materiału odpowiednio w temperaturach: otoczenia, topnienia i parowania, α – temperaturowy współczynnik rezystywności materiału topika, H – ciepło topnienia.

Stała Mayera determinuje wartość jednego z najważniejszych parametrów topika, czyli całki Joule’a przedłukowej (I^2t przedłukowe), która jest miarą energii potrzebnej do nagrzania i stopienia topika:

$$S^2 \times K = \int_0^{t_p} i^2 dt \quad (4.2)$$

lub w przypadku topika z przewężeniem:

$$S_z^2 \times K = \int_0^{t_p} i^2 dt \quad (4.3)$$

gdzie: S – pole przekroju topika, S_z – pole przekroju topika w miejscu przewężenia, t_p – czas przedłukowy.

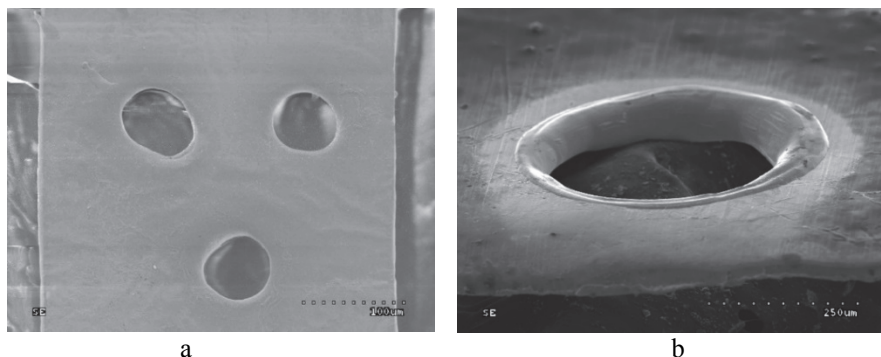
Analiza zależności (5.1), (5.2) i (5.3) wskazuje, że istnieją dwie ścieżki prowadzące do uzyskania lepszych parametrów łączeniowych topików: 1° – modyfikacja właściwości materiału topika, 2° – zmiana jego geometrii, szczególnie poprzez wprowadzanie przewężeń o określonym kształcie i wymiarach. Należy dążyć do uzyskania zdeterminowanych miejsc rozpadu topika, w określonych przypadkach w wielu punktach równocześnie. Miejsca, w których topik rozpada się w wyniku prądu zwarciovego lub przeciążeniowego, mogą być wycinane, nacinane, ale także zmienione pod względem materiałowym. Autor podjął badania nad kształtowaniem charakterystyk topików bezpiecznikowych poprzez zastosowanie mikrotechnologii laserowych, które są ze swej natury predestynowane do mikroobróbki bardzo cienkich elementów przewodzących, jakimi są topiki. Powstały 3 warianty technologiczne:

- A – laserowe wycinanie przewężeń w topikach paskowych;
- B – laserowe wytwarzanie mikroobszaru rezystywnego na cienkich drutach;
- C – laserowe wytwarzanie mikroobszaru rezystywnego w topikach paskowych z przewężeniami.

W niniejszym rozdziale omówiony jest wariant A, natomiast warianty B i C przedstawione są w rozdz. 6. Przy opracowaniu wariantu A wykorzystano dwa rodzaje laserów: impulsowy laser Kwant-15 ($\lambda = 1064$ nm), generujący impulsy o czasie trwania 1-4 ms i energii do 17 J oraz laser światłowodowy redEnergy SPI ($\lambda = 1062 \pm 3$ nm), generujący impulsy nanosekundowe, o mocy średniej 20 W.

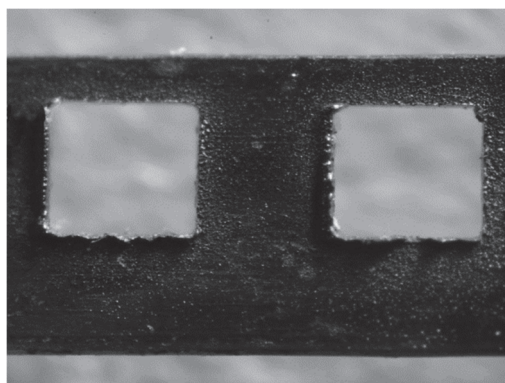
Przewężenia w topikach wycinano laserowo zarówno przy zastosowaniu lasera z impulsami milisekundowymi (topiki typu C1), jak i nanosekundowymi (topiki typu C2) [45]. Pierwotnie materiał wyjściowy dla topików typu C1 stanowiła taśma Ag o grubości 80 μm i szerokości 600 μm . Wytwarzaniu mikrootworów w folii Ag, niezależnie od energii impulsu laserowego, towarzyszyło powstawanie toroidalnego natopienia wokół otworu. Wynikało to z kinetyki topienia srebra impulsami milisekundowymi i było to zjawisko niekorzystne z punktu widzenia

uzyskania efektywnego przewężenia przekroju (rys. 4.21b). W dalszych pracach wykorzystano zatem taśmę Cu/Ag o grubości 25 μm i szerokości 340 μm i wykonano po trzy miejsca przecięzeniowe w odległości ok. 10 mm, przy czym każde miejsce przecięzeniowe powstało w wyniku wykonania laserem trzech otworów w taśmie Cu/Ag (rys. 4.21a).



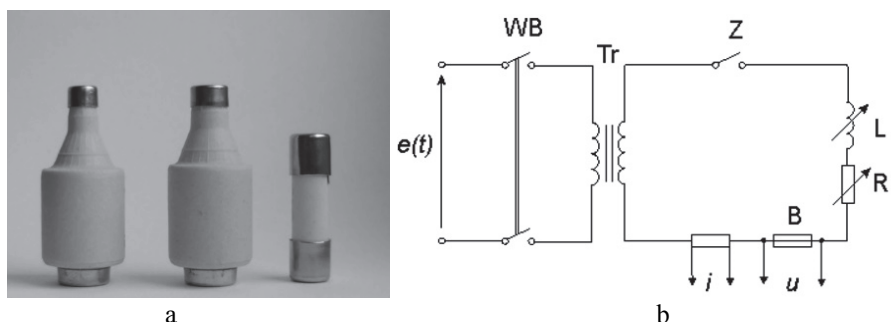
Rys. 4.21. Otwory w taśmie Ag wykonane laserowymi impulsami milisekundowymi:
a) w taśmie Ag, grubość 80 μm , szerokość 600 μm , $t = 4\text{ms}$, $E_i = 4,5\text{ J}$, $d_0 = 300\text{ }\mu\text{m}$;
b) w taśmie Cu/Ag, grubość 25/3 μm , szerokość 340 μm , $t_i = 4\text{ms}$, $E_i = 2,2\text{ J}$, $d_0 = 300\text{ }\mu\text{m}$
Źródło: opracowanie własne.

Topiki typu C2 miały wycięcia wykonane w taśmie Cu/Ag laserem światłowodowym z impulsami nanosekundowymi. Wycięcia w topikach typu C2 miały jednakże niezbyt równe krawędzie, ze zgrubieniami wokół otworu (rys. 4.22) [46].



Rys. 4.22. Topik typu C2 z taśmy Cu/Ag z otworami wyciętymi laserem światłowodowym impulsami nanosekundowymi
Źródło: opracowanie własne, [46].

Ważnym sprawdzianem poprawności nowej technologii były badania właściwości elektrycznych i łączeniowych topików. Rodzaje korpusów wkładek wykorzystanych do montażu topików oraz układ pomiarowy do badania właściwości łączeniowych pokazano na rysunku 4.23.



Rys. 4.23. Badania właściwości łączeniowych topików: a) korpusy wkładek zastosowane do badań topików, (od lewej) wkładki typu DII na prąd znamionowy 10A i 16A oraz wkładka typu 10 × 38; b) układ do pomiaru właściwości łączeniowych topików, WB – wyłącznik bezpieczeństwa, Tr – transformator zwarciový 75 kVA, Z – załącznik zwarciový, L – dławik powietrzny nastawiany, R – rezystor nastawiany, B – badany bezpiecznik, $e(t)$ – źródło prądu, i – rejestracja prądu, u – rejestracja napięcia
Źródło: opracowanie własne.

Wszystkie badane modele wkładek topikowych poprawnie wyłączyły prądy zwarciový i prąd przeciążeniowy. Przebiegi wyłączania prądów zwarciových wkładek z topikami wytworzonymi impulsami nanosekundowymi (typ C2) były prawidłowe i charakteryzowały się małymi przepięciami i skróconym czasem wyłączania w stosunku do wkładek z topikiem bez przewężeń [45]. Wartości całek Joule’a przedłukowych odpowiadały wartościom wynikającym z przekroju przewężenia. Przy prądzie spodziewanym 1100 A całka Joule’a przedłukowa (10,4 A²s) była niewiele większa od parametru konstrukcyjnego Sz2K (9,1 A²s) (tab. 4.2). Mniej korzystne wyniki uzyskano dla wkładek z topikami wykonanymi impulsami milisekundowymi (Typ C1). Niedoskonałe właściwości wyłączeniowe takich wkładek należy kojarzyć z niedostatecznym zmniejszeniem przekroju poprzecznego i toroidalnym pogrubieniem krawędzi otworów w topikach.

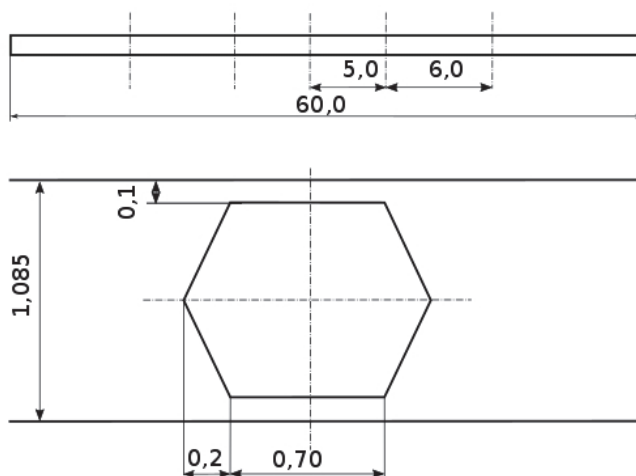
Tabela 4.2. Wybrane parametry łączeniowe topików z taśmy Cu/Ag z laserowo wykonanymi przewężeniami

Rodzaj topika	Parametr Sz ² K	Wartość prądu:		Całka Joule’a (I^2t):	
		Spodziewanego I_p	Ograniczonego i_o	przedłukowa	wyłączania
-	A ² s	A	A	A ² s	A ² s
C1	2,6	77,4	74,3	5,54	8,79
C1	2,6	1090	197	5,00	7,58
C2	9,1	116	138	11,5	55,0
C2	9,1	1100	227	10,4	37,1

Źródło: opracowanie własne.

Należy zauważyć, że wkładki z otworami typu C1 oraz C2 wytwarzano w taśmie Cu/Ag o docelowej szerokości poniżej 1 mm. Z technologicznego punktu widzenia wytwarzanie otworów okazało się trudne, co wiązało się głównie z niedostatecznie precyzyjnym pozycjonowaniem taśmy wobec wiązki laserowej. Wykonane otwory nie były symetrycznie usytuowane względem krawędzi topika, co oczywiście powodowało bardzo duży rozrzut parametrów poszczególnych egzemplarzy.

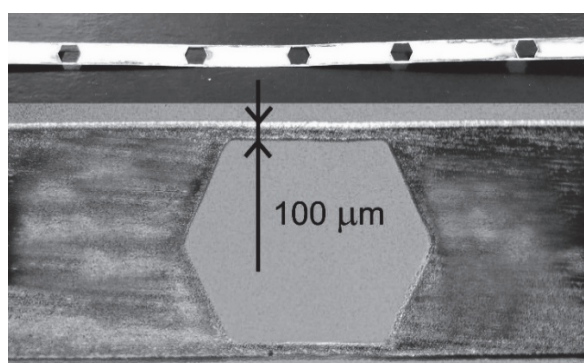
W nowej metodzie laserowego kształtowania topików zastosowano całkowicie odmienne podejście. Topiki typu CX są całkowicie wycinane z cienkiej folii wraz z otworami w jednym procesie. Wykorzystuje się nanosekundowe impulsy jednodiodowego lasera red ENERGY G3SM (SPI). Możliwa jest dowolna zmiana geometrii otworów oraz ich sekwencyjnego usytuowania wzdłuż topika. Projekt geometrii topika CX pokazano na rys. 4.24.



Rys. 4.24. Geometria topika typu CX z 5 wycięciami, wymiary w mm
Źródło: opracowanie własne.

Topiki typu CX wycinano w folii Ag o grubości 34 μm . Proces wycinania takiego topika trwa kilkanaście sekund. Na uwagę zasługuje fakt, że nowa technologia nie wymaga stosowania dodatkowych absorberów, co jest zazwyczaj niezbędne podczas laserowej obróbki srebra. Dostateczne sprzężenie energetyczne wiązki laserowej z materiałem uzyskano poprzez optymalne sterowanie sekwencją impulsów laserowych w czasie, co zapewnia wzrost temperatury i wydadne zwiększenie absorpcji promieniowania.

Na rys. 4.25 pokazano zdjęcia mikroskopowe wyciętych topików typu CX oraz ich powiększone fragmenty. W topikach tych uzyskano bardzo korzystny stopień przewężenia wynoszący ok. 5,4, przy tak delikatnym topiku niemożliwy do uzyskania klasyczną metodą wykrawania. Parametr konstrukcyjny S_z^2K wyniósł ok. 3,3 A²s. Topiki typu CX montowano w korpusach wkładek topikowych o wymiarach 10×38 mm. W modelach wkładek topikowych z topikami CX uzyskano prąd znamionowy 8 A przy stracie mocy 4,6 W oraz bardzo stromą charakterystykę czasowo-prądową. Z technologią wycinania topików typu CX wraz z zaprojektowanymi wycięciami związane są największe oczekiwania na praktyczne zastosowania mikrotechnologii laserowych. Technologia ta może być szczególnie przydatna do wykonywania topików wkładek na małe prądy znamionowe przeznaczonych do zabezpieczania elementów półprzewodnikowych.



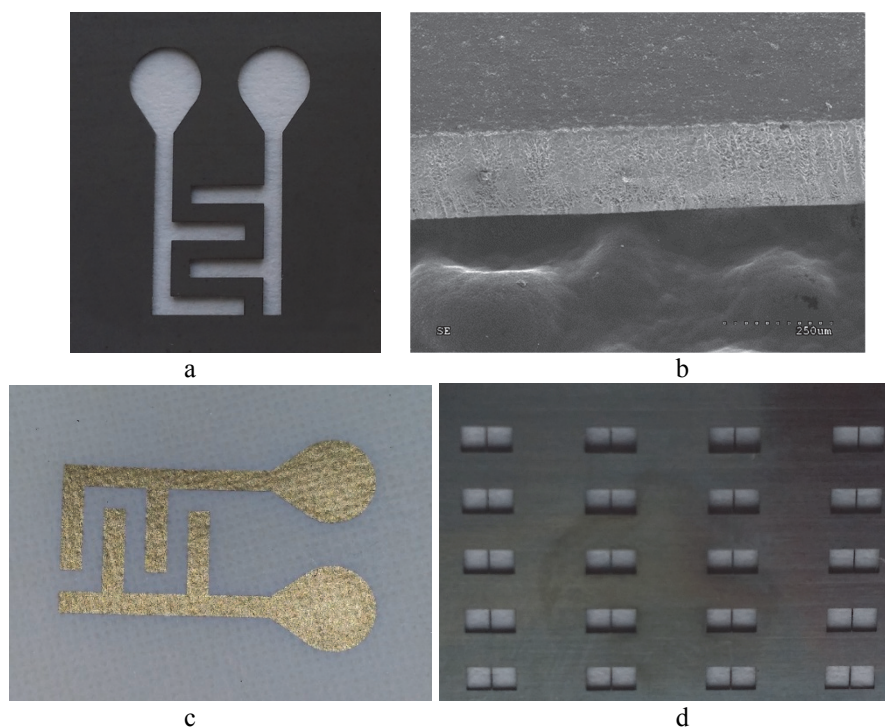
Rys. 4.25. Obraz mikroskopowy topika typu CX, cały topik wycinany jest wraz z otworami w jednym procesie

Źródło: opracowanie własne.

Wycinanie masek do procesów próżniowych oraz szablonów

Wycinanie kształtów w cienkich foliach metalowych zostało z powodzeniem zastosowane do wytwarzania szablonów do nadrukowywania pasty lutowniczej na polach obwodów drukowanych. Technika laserowa sprawdziła się także w przypadku wycinania masek do różnych procesów naparowywania próżniowego (rys. 4.26).

Maski przedstawione na rys. 4.26a,b wycięto laserem światłowodowym ($\lambda = 1062$ nm) w folii stalowej o grubości 0,3 mm. Zostały wykorzystane do nanoszenia elektrod Au na tekstylne podłoże (włóknina) w nowej konstrukcji sensora gazów (rys. 4.26c). Maski z rys. 4.26d wycięto w folii stalowej o grubości 50 μm, szerokość poprzecznej belki ok. 70 μm.



Rys. 4.26. Ablacyjnie wycinane masek do próżniowych procesów nanoszenia warstw:
a) maska do elektrod na podłożach tekstylnych; b) krawędź wyciętej maski, obraz mikroskopowy SEM; c) elektrody naniesione próżniowo na podłoże z włókniny;
d) maska do nanoszenia elektrod do tranzystorów organicznych

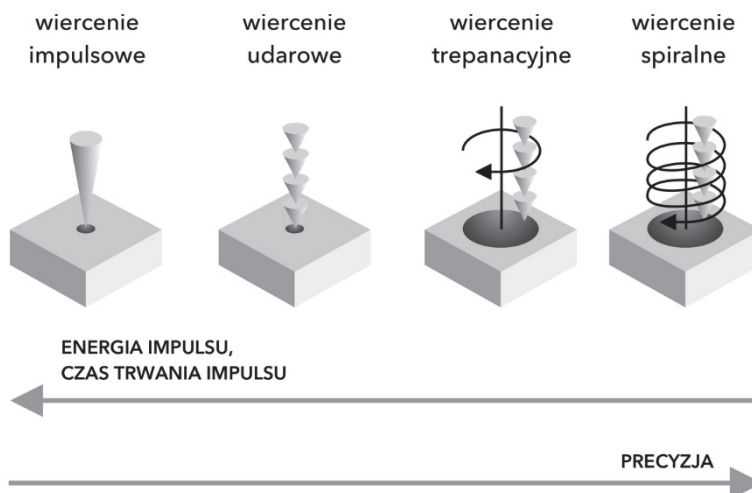
Źródło: opracowanie własne.

4.2. Laserowe drążenie mikrootworów

Laserowe drążenie mikrootworów pojawiło się bezpośrednio po wynalezieniu lasera. Zogniskowana wiązka promieniowania lasera rubinowego charakteryzowała się powierzchniową gęstością mocy rzędu 10^{11} W/m², zatem idea punktowego stopienia materiału (metal) i jego odparowania była intuicyjna i oczywista. Wśród obecnie stosowanych laserowych metod wytwarzania mikrootworów można wyróżnić technikę pojedynczego impulsu (historycznie najstarsza), technikę perkusyjną, technikę trepanacyjną oraz trepanacyjno-spiralną (rys. 4.27) [1, 47]. Każda z tych metod ma charakterystyczne zalety i niedostatki.

Technika pojedynczego impulsu polega na wytworzeniu otworu poprzez oddziaływanie jednego impulsu laserowego. Chociaż powstanie otworu następuje w czasie poniżej jednej do kilku milisekund, proces obejmuje szereg zjawisk. Zaabsorbowana energia powoduje przetopienie materiału na pewnej głębokości i jego odparowanie. Zagłębienie, które powstało, przyczynia się do zwiększenia absorpcji, dzięki czemu następuje szybkie pogłębianie otworu wskutek silnego odparowania. Na stopiony materiał oddziałują siły reakcji pochodzące od wyrzucanych par oraz siły napięcia powierzchniowego, powodując wypychanie

przetopu do ścianek krateru i w górę otworu po ściankach. Powstaje tzw. kanał parowo-gazowy (key hole), który przyczynia się do głębszej penetracji wiązki, m.in. poprzez wielokrotne odbicie wiązki od ścianek krateru. Gaz roboczy oraz ciśnienie par powodują wyrzucanie par oraz ciekłego materiału poza otwór [48].



Rys. 4.27. Metody laserowego drążenia otworów
Źródło: [52].

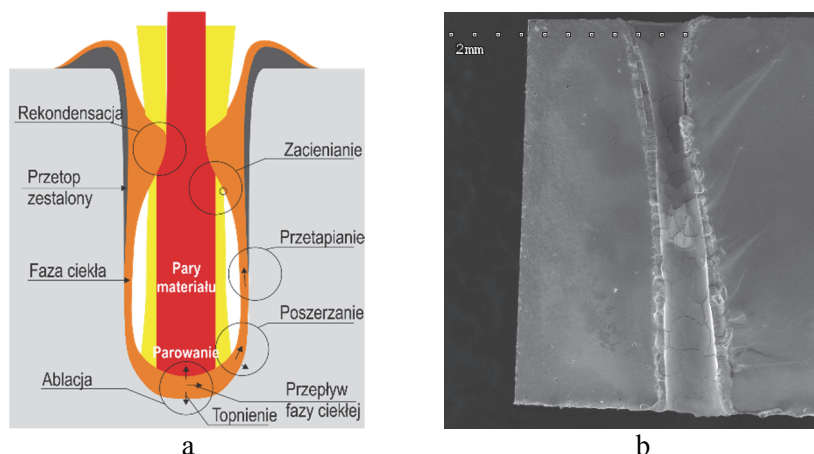
Najkorzystniej byłoby, gdyby określona objętość materiału przeszła w stan pary, która byłaby usunięta. Jednowymiarowa analiza przepływu ciepła z uwzględnieniem ciepła topnienia i parowania, przy założeniu, że cała zaabsorbowana energia zużyta została na zamianę materiału w parę, prowadzi do zależności określającej szybkość V pogłębiania się otworu [1]:

$$V = P_0 / \left\{ \rho \left[L + C_p (T_v - T_0) \right] \right\} \quad (4.4)$$

gdzie: P_0 – powierzchniowa gęstość mocy zaabsorbowanej, ρ – gęstość materiału, L – ciepło topnienia i parowania, C_p – ciepło właściwe, T_v – temperatura parowania, T_0 – temperatura początkowa (otoczenia).

Przy oddziaływaniu impulsu o czasie trwania $t_i = 4$ ms, energii $E_i = 2$ J, zogniskowanego do obszaru o średnicy 0,15 mm, powierzchniowa gęstość mocy wynosi $\approx 7 \times 10^{10}$ W/m². Przybliżone oszacowane prędkości pogłębiania się otworu w materiale osiągają wartości: dla stali – 1,07 m/s; dla niklu – 1,08 m/s; dla aluminium – 1,9 m/s. Takie wartości oznaczają prędkość par rzędu 1000 m/s, czyli porównywalne do prędkości dźwięku. Wytwarza się wtedy ciśnienie, które hamuje wyrzucanie par i zmniejsza efektywną prędkość pogłębiania się otworu. Część materiału wyrzucana jest w stanie ciekłym, część w postaci par. Dla większości metali udział wyrzucanej fazy ciekłej wynosi od 35-60% [49], a proporcje te zależą od czasu trwania impulsu oraz średnicy wiązki w ognisku. Wyrzucany ciekły materiał ulega zestaleniu wokół krateru i na jego ściankach obniżając jakość otworu. Zjawiska niekorzystnie wpływające na jakość otworów

drążonych laserowo pokazano schematycznie na rys. 4.28a. Ilustrację tych zjawisk na przykładzie przekroju otworu wydrążonego w ceramice cyrkonowej przedstawia rys. 4.28b.



Rys. 4.28. Zjawiska wpływające na jakość otworu drążonego laserowo: a) schematyczny obraz zjawisk towarzyszących powstawaniu otworu; b) skutki zjawisk – otwór wydrążony impulsem milisekundowym w ceramice cyrkonowej

Źródło: [47].

W przypadku drążenia materiałów podlegających klasycznemu topieniu (np. w metalach) powierzchniowa moc wiązki powyżej 10^{12} W/m² wywoła powstanie plazmy. Obłok plazmowy z jednej strony blokuje bezpośrednią absorpcję wiązki przez materiał, z drugiej strony sam pochłaniając część energii wiązki oddziałuje na ścianki krateru, powodując dodatkowe konwekcyjne nagrzewanie. Wiązka jest dodatkowo rozpraszana przez wychodzące pary i gaz, a ponadto gaz ochronny towarzyszący procesowi przeciwdziała opuszczaniu krateru przez pary materiału. Ruch ciekłego metalu w górę ścianek krateru ustaje wraz z zakończeniem impulsu, a stopiony materiał krzepnie wokół otworu w postaci rozprysków oraz na ściankach otworu. Grubość materiału, w którym można wykonać otwór, zależy od energii impulsu oraz średnicy zogniskowanej wiązki. Zasadniczym ograniczeniem do stosowania drążenia pojedynczym impulsem (w niektórych przypadkach dwoma następującymi po sobie impulsami) jest pożądana średnica otworu oraz grubość materiału.

Technika perkusyjna polega na powtarzaniu oddziaływania kolejnych impulsów laserowych na ten sam punkt powierzchni. Stosując drążenie perkusyjne, można wykonać otwory o znacznie większej głębokości.

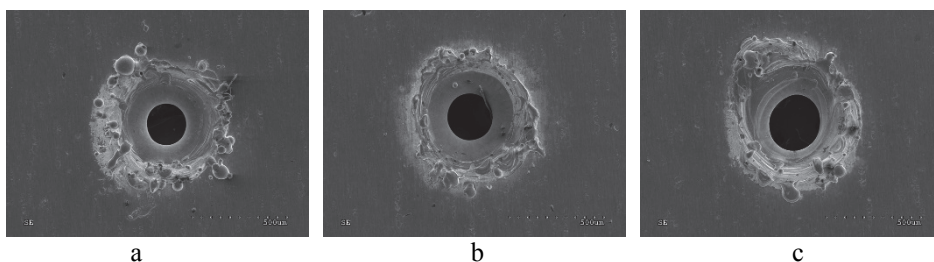
Technika trepanacyjna może być realizowana w dwu różnych wariantach: a – gdy wiązka laserowa przebija materiał, a następnie wykonuje ruch po zadanej trajektorii wzdłuż całego obwodu otworu; b – trepanacja spiralna, gdy wiązka porusza się po zaprojektowanej geometrii otworu, zagłębiając się w materiał przy każdym kolejnym przejściu.

4.2.1. Jakość drażonych otworów

Jakość otworów drażonych laserowo oceniana jest na podstawie: 1) kształtu geometrycznego – okrągłości oraz cylindryczności (stożkowatości); 2) – jakości powierzchni zewnętrznej oraz ścian otworu. Spełnienie tych kryteriów zależy od parametrów wiązki laserowej, w szczególności długości fali, czasu trwania impulsu, energii impulsu, częstotliwości powtarzania, profilu czasowego i przeszerzennego impulsu, stabilności tych parametrów w czasie. Drugi zespół czynników związany jest z takimi właściwościami drażonego materiału, jak: skład chemiczny, stan powierzchni, struktura, właściwości absorpcji promieniowania oraz parametry termofizyczne – konduktywność cieplna, temperatura topnienia i parowania, ciepło topnienia i parowania, ciepło właściwe. Ta złożoność procesu drażenia i zależność efektu końcowego od tak dużej liczby czynników sprawia, że pomimo przeprowadzonych tysięcy badań w ciągu ponad pięćdziesięciu lat, ich wyniki nie mogą być w sposób skondensowany podsumowane.

Jakość otworów w metodzie pojedynczego impulsu zależy od udziału niewyparowanej fazy ciekłej, która zestala się na ścianach otworu i wokół jego wlotu (rys. 4.28). Drugi czynnik to rozpryski, które osadzają się na powierzchni. Poprzez badania parametryczne procesu ustalono m.in., że zastosowanie impulsów o czasie trwania krótszym od 0,5 ms wpływa korzystnie na jakość drażenia [48].

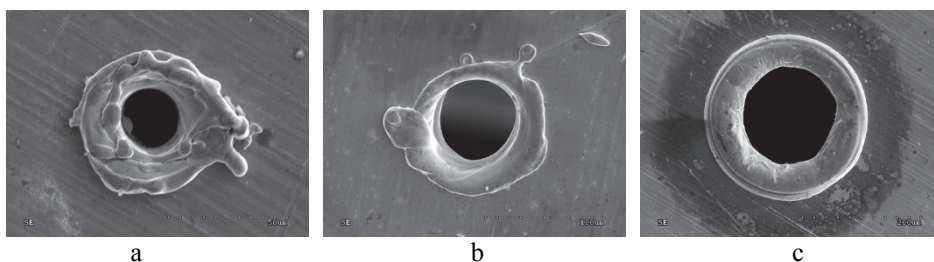
Obrazy otworów wykonanych w różnych materiałach metodą pojedynczego impulsu z wykorzystaniem lasera Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) pokazano na rysunkach 4.28 do 4.32. Wszystkie pokazane przykłady wykazują niekorzystne cechy tej metody: znaczny udział nieusuniętej fazy stopionej i intensywne rozpryski wokół otworu. Dokładniejsza analiza wskazuje na istotne różnice w drażeniu metali o odmiennych właściwościach. Negatywne cechy drażenia występują także w przypadku niklu (rys. 4.28), materiale uważanym przez autora za bardzo dobrze poddający się mikroobróbce laserowej. Średnica mikrootworów w folii Ni jest większa niż średnica skupionej wiązki laserowej ($150 \mu\text{m}$) i tylko dla mniejszych energii impulsu jest do niej zbliżona (ok. $196 \mu\text{m}$). Obrazy otworów w folii Ag (rys. 4.30), czyli metalu uważanym powszechnie przez prawie 30 lat za nie technologiczny pod względem obróbki laserowej, ilustrują dwa ważne aspekty drażenia otworów. Otwór powstanie, jeśli tylko powierzchniowa gęstość mocy zaabsorbowanej wiązki laserowej osiągnie odpowiednią wartość dla danego metalu (rys. 4.30a), lecz jego zła jakość jest wyraźnie widoczna. Wprowadzenie przedmuchu gazu tę jakość poprawia (rys. 4.30b). Bardzo duża wartość współczynnika odbicia dla prawie wszystkich długości fal emitowanych przez lasery stanowiła istotną trudność także w tym przypadku. Zastosowanie warstwy absorbującej na powierzchni inicjuje proces drażenia i stabilizuje średnicę otworu w pobliżu średnicy skupionej wiązki laserowej.



Rys. 4.29. Wpływ energii impulsu na wymiary i jakość otworu, folia Ni o grubości 200 µm; czas trwania impulsu $t_i = 4$ ms, średnica plamki $d_0 = 150$ µm:

a) energia impulsu $E_i = 3,2$ J; b) $E_i = 4,1$ J; c) $E_i = 5,2$ J

Źródło: opracowanie własne.

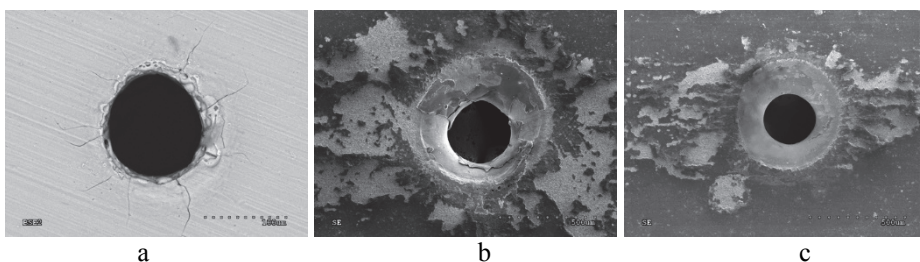


Rys. 4.30. Otwory wydrążone w folii Ag (grubość 100 µm) pojedynczym impulsem laserowym, czas trwania impulsu $t_i = 4$ ms, średnica plamki $d_0 = 150$ µm, energia impulsu 8,4 J: a) bez przedmuchu gazu; b) z przedmchem gazu (Ar);

c) z przedmchem gazu (Ar) i zastosowaniem absorbera na powierzchni materiału

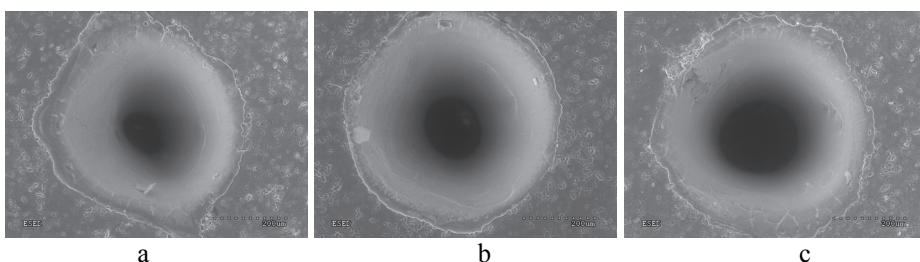
Źródło: opracowanie własne.

Niektóre materiały wykorzystywane w elektrotechnice i elektronice pokryte są specjalnymi warstwami powierzchniowymi. Ich znaczenie dla wytwarzania otworów pokazano na rys. 4.31. Folia aluminiowa anodowana z wytworzoną elektrolitycznie warstwą Al_2O_3 na powierzchni (grubość 150 µm) jest w pewnych rozwiązaniach stosowana na uzwojenia cewek i transformatorów (rys. 4.31a). Elektrotechniczna blacha zimnowalcowana stalowa z dodatkiem krzemu jest podstawowym materiałem na rdzenie transformatorów, także małej mocy i jest pokryta cienką nieorganiczną warstwą izolacyjną (MgO) (rys. 4.31.b,c). Powstawanie otworów w takich materiałach przebiega w sposób złożony. Warstwy Al_2O_3 są transparentne dla fali 1064 nm, zatem promieniowanie absorbowane jest dopiero na powierzchni folii Al. Proces topnienia i parowania, któremu towarzyszy wzrost ciśnienia, rozrywa powłokę tlenkową, która w dalszym etapie oddziaływania impulsu laserowego ulega również stopieniu. Pozostałości stopionego Al_2O_3 są widoczne wokół otworu (rys. 4.31.a), a naprężenia w warstwie tlenkowej propagują się daleko od otworu. Powłoka MgO ma znacznie mniejszą grubość i ulega szybciej stopieniu, ale jej zestalone fragmenty pokrywają powierzchnię stopionego metalu (rys. 4.31.b). Powłoka ceramiczna znika z obszaru wokół otworu, gdy zastosowano przedmuch gazu (rys. 4.31c).



Rys. 4.31. Wpływ pokryć powierzchniowych na wytwarzanie i jakość otworów, czas trwania impulsu $t_i = 4$ ms, średnica plamki $d_0 = 150 \mu\text{m}$: a) otwór wydrążony w anodyzowanej folii Al, energia impulsu 4,2 J; b) otwór w blasze transformatorowej zimnowalcowanej (grubość 0,3 mm), energia impulsu 4,2 J bez przedmuchu gazu; c) jak (b) z przedmuchem gazu (Ar)

Źródło: opracowanie własne.



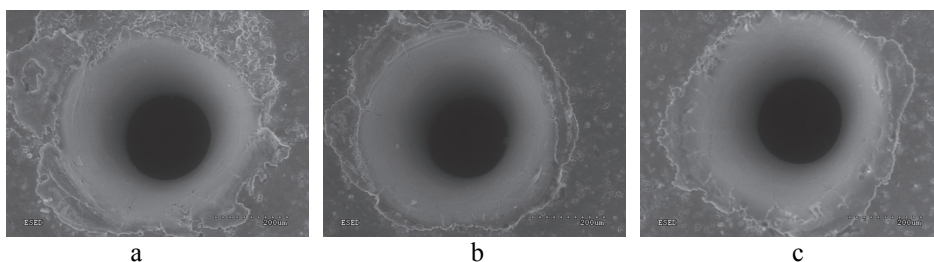
Rys. 4.32. Otwory wytworzone techniką impulsową w ceramice alundowej o grubości 0,8 mm impulsami lasera Nd:YAG (1064 nm), $t_i = 4$ ms:

a) $E_i = 3,2$ J; b) $E_i = 4,1$ J; c) $E_i = 5,1$ J

Źródło: opracowanie własne.

Technika impulsów milisekundowych sprawdza się w przypadku drażenia ceramiki. Zwiększenie energii impulsu powoduje powiększanie się średnicy otworu, lecz nawet dla dużych wartości nie osiąga średnicy zogniskowanej wiązki ($150 \mu\text{m}$). Zaletą tego rodzaju drażenia jest prostota i szybkość, natomiast średnica otworu uwarunkowana jest przez średnicę zogniskowanej plamki, czyli optykę ogniskującą obiektyw. Wpływ na efekty drażenia ma także rozkład mocy w przekroju wiązki, w prezentowanych przykładach był on zbliżony do równomiernego. Ścianki otworu pokryte są stopionym i zestalonym materiałem.

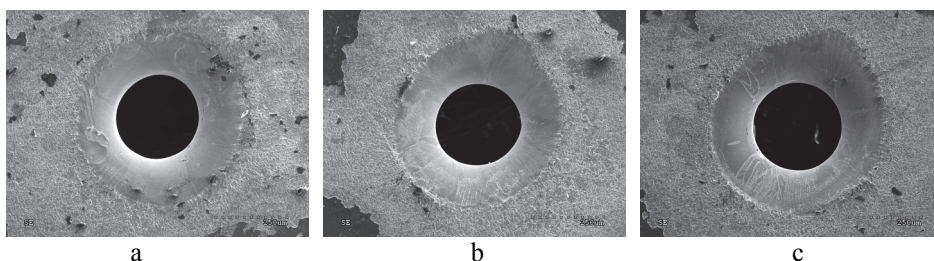
Jak pokazano na rys. 4.30c w przypadku małej absorpcji materiału można stosować absorbery zwiększające w pierwszej fazie oddziaływania sprzężenie energetyczne wiązka laserowa – materiał. Podobne skutki można osiągnąć, stosując drażnienie perkusyjne (udarowe) bez zwiększania absorpcji. Jednakże w tym przypadku pierwszy lub kolejne impulsy powodują jedynie wzrost temperatury, co jest równoznaczne ze wzrostem absorpcji do takiego poziomu, że następny impuls wytwarza otwór. Przykłady otworów wykonanych techniką perkusyjną w ceramice Al_2O_3 oraz blasze transformatorowej pokazano na rys. 4.33 i 4.34.



Rys. 4.33. Otwory wytworzone techniką perkusyjną (4 impulsy z częstotliwością 20 Hz) w ceramice alundowej o grubości 0,8 mm impulsami lasera Nd:YAG (1064 nm), $t_i = 4$ ms: a) $E_i = 2,3$ J; b) $E_i = 3,2$ J; c) $E_i = 3,9$ J
Źródło: opracowanie własne.

Obrazy otworów w ceramice alundowej (rys. 4.32) ukazują zalety drażenia perkusyjnego. Przy znacznie mniejszej energii impulsów niż w przypadku drażenia impulsowego powstaje otwór o okrągłej geometrii. Średnica otworów już dla średnich wartości energii osiąga wartość zbliżoną do średnicy plamki. Zwiększenie energii impulsu w proporcji 1:1,22:1,47 zwiększyło średnice otworów w proporcji 1:1,04:1,09. Z tych obserwacji wynika, że średnica otworów w laserowym drażeniu perkusyjnym w cienkich foliach uwarunkowana jest przede wszystkim średnicą przekroju wiązki w ognisku.

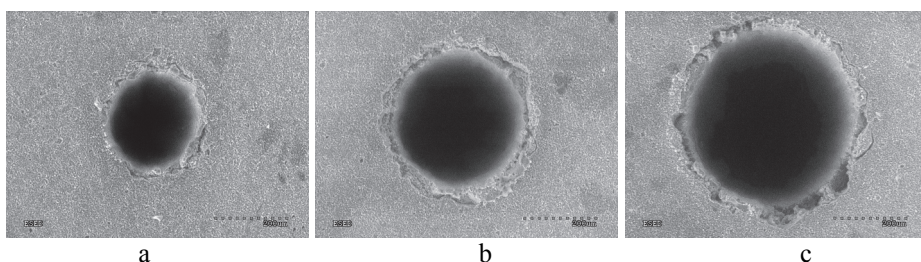
Dążenie do zredukowania udziału ciekłej fazy w usuwanym materiale przesunęło badania w kierunku zastosowania impulsów ultrakrótkich, czyli z zakresu nanosekund [50, 51, 52] do femtosekund [53]. Jednocześnie, szczególnie w procesach produkcyjnych, wymaga się dużej wydajności, co oznacza drażenie z fluencją powyżej progu ablacyjnego. Okazało się, że w przypadku metali i materiałów półprzewodnikowych, nawet drażenie otworów impulsami femtosekundowymi nie jest wolne od powstawania fazy ciekłej, osadzającej i zestalającej się wokół otworu. W warunkach dużej fluencji nabierają znaczenia także efekty mechaniczne wywołane dużym ciśnieniem wytworzonym w obszarze ablacji, prowadzące do pęknięcia i odlupywania szczególnie materiałów kruchych.



Rys. 4.34. Otwory wytworzone techniką perkusyjną w blasze transformatorowej o grubości 0,4 mm (6 impulsów z częstotliwością 10 Hz) impulsami lasera Nd:YAG (1064 nm), $t_i = 4$ ms: a) $E_i = 3,48$ J; b) $E_i = 4,24$ J; c) $E_i = 5,12$ J
Źródło: opracowanie własne.

Technika perkusyjna i trepanacyjna zakłada wykorzystanie wielu impulsów, zatem naturalne jest zastosowanie laserów generujących impulsy nano-, piko- i femtosekundowe. Liczne badania wykazały przewagę drążenia trepanacyjnego [51, 52, 54] nad perkusyjnym. Podczas drążenia trepanacyjnego tworząca się faza ciekła rozprzestrzenia się wzdłuż nacięcia i może być usunięta w następnym przebiegu lasera, podczas gdy w procesie perkusyjnym powinna być usunięta osiowo w górę tworzącego się wgłębienia, osadzając się częściowo na ściankach otworu. W procesie trepanacyjnym wykorzystującym impulsy femtosekundowe i pikosekundowe, gdy wiązka laserowa przejdzie przez dolną powierzchnię materiału, jej centralna część o największym natężeniu nie jest absorbowana, a ściany otworu są „omiatane” przez fragmenty przekroju wiązki o znacznie mniejszym natężeniu, przyczyniając się do ablacyjnego wygładzenia powierzchni. Ta analiza procesu trepanacyjnego jest zgodna z obserwacjami dotyczącymi wykorzystania impulsów nanosekundowych. Ponieważ fluencja progowa zwiększa się ze wzrostem czasu impulsu, w tym przypadku (nanosekundy) natężenie części wiązki oddziałującej na ścianki otworu jest mniejsze od progu ablacji i nie przyczynia się do dalszego wygładzania powierzchni, ewentualnie jedynie powtórnie ją nadtapiając. Ostatecznie analiza wyników tych badań wskazała na impulsy pikosekundowe (t_i rzędu 10 ps) jako optymalne rozwiązanie dla uzyskania najlepszej jakości otworów. Podobne wnioski płyną z badań dotyczących wytwarzania otworów w foliach metalicznych [55].

Sposobem na poprawę jakości drążenia, praktycznie bez osadów i rozprysków, może być pokrycie powierzchni obrabianego materiału warstwą kompozytu, który przyjmuje zestalające się pary oraz frakcje ciekłe, a później jest usuwany [56]. Opracowano także innowacyjną technikę z nowym rodzajem dyszy wymuszającej przepływ gazu ochronnego porywający usuwany materiał, co zapobiega nadmiernym rozpryskom [57].



Rys. 4.35. Otwory wytworzone techniką trepanacyjną impulsami nanosekundowymi w ceramice alundowej, $t_i = 15$ ns, $E_i = 68$ μ J, $f_{rep} = 290$ kHz, $v_{skan} = 630$ mm/s o średnicach: a) 200 μ m; b) 300 μ m; c) 400 μ m

Źródło: opracowanie własne.

Spośród innych metod zapewniających lepszą efektywność laserowego drążenia otworów na uwagę zasługuje proces z wykorzystaniem dwu następujących po sobie impulsów, przesuniętych o czas porównywalny z czasem trwania pojedynczego impulsu (21 ns) [58]. Główne zalety takiego procesu to prawie

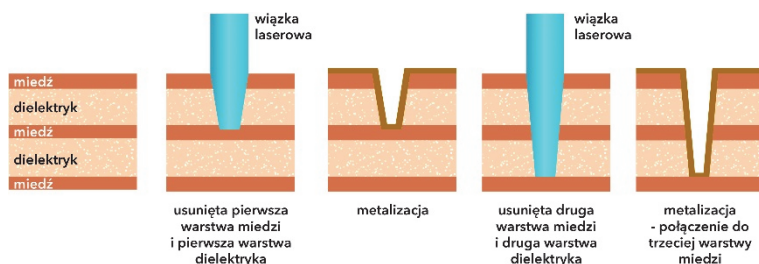
niezależna od grubości materiału w zakresie 0,4-1 mm duża prędkość drążenia w powietrzu, porównywalna do wydajności procesu z pojedynczym impulsem w próżni.

Biorąc pod uwagę wielość czynników wpływających na efekty drążenia otworów, szczególnym wyzwaniem jest wytwarzanie otworów o dużej wartości współczynnika kształtu. Badania nad wytwarzaniem w folii Cu o grubości 100 μm mikrootworów o średnicy 10 μm (100:10) z wykorzystaniem impulsów femto-, piko- i nanosekundowych dowiodły [59], że w przedziale 150 fs do 10 ps większy jest udział metalu odparowanego, powyżej 10 ps (35 ps i 7 ns) wyraźnie przeważa materiał stopiony. Wokół otworu w zakresie najkrótszych impulsów osadza się drobna frakcja skrzepniętych par o średnicy 200 nm, podczas gdy powyżej 10 ps powstaje wokół otworu zestalone obrzeże, a średnica zestalonych kulek metalu osiąga 3 μm . Czas trwania impulsów wynoszący około kilka ps jest porównywalny z czasem relaksacji elektron-fonon w miedzi.

W drążeniu trepanacyjnym wiązka laserowa działa ablacyjnie, zatem efekty i jakość zależą od czasu trwania impulsów, ich energii, częstotliwości powtarzania oraz prędkości skanowania. Na rys. 4.34 zaprezentowane zostały wyniki trepanacyjnego drążenia otworów impulsami nanosekundowymi.

Zastosowania mikrodrążenia laserowego

W procesach technologicznych w elektronice laserowe drążenie otworów jest powszechnie stosowane do realizacji dwu zadań. Pierwsze z nich to znane od ponad dwudziestu lat wytwarzanie mikrootworów przelotowych i nieprzelotowych w wielowarstwowych obwodach drukowanych. Z uwagi na obszar zastosowania w ciągle miniaturyzowanym sprzęcie elektronicznym technologia ta osiągnęła pełną dojrzałość i jest realizowana przez dedykowane do tego celu przemysłowe systemy laserowe. Z punktu widzenia drążenia laserowego rozwiązano kilka istotnych problemów. Po pierwsze otwór musi powstać w warstwach złożonych z zupełnie różnych materiałów – miedzi oraz kompozytu, najczęściej laminatu epoksydowo-szklanego lub zawierającego inny rodzaj włókien. Druga istotna trudność to ściśle określona głębokość w przypadku otworu nieprzelotowego. Po trzecie jest to proces przemysłowy, więc jego wysoka wydajność jest warunkiem priorytetowym. Proces laserowego wytwarzania otworów w obwodach wielowarstwowych pokazano na rys. 4.36.



Rys. 4.36. Etapy procesu laserowego wytwarzania otworów nieprzelotowych w wielowarstwowych obwodach drukowanych

Źródło: [63].

Współcześnie drążenie otworów w obwodach drukowanych realizowane jest ablacyjnie z wykorzystaniem laserów UV ze względu na możliwość drążenia zarówno w miedzi, jak i materiale organicznym oraz szkłe [60, 61] oraz wysoką precyzję w zakresie średnic otworów 25-150 μm . Także nowe materiały dielektryczne w obwodach elastycznych, jak tworzywa poliimidowe, są podatne na ablację laserową w zakresie UV. Aktualnie (rok 2017) stosując impulsy o energii 20-50 μJ powtarzane z częstotliwością 100-150 kHz wytwarza się w ciągu sekundy ponad 3000 mikrootworów o średnicy 100 μm lub ponad 6000 o średnicy 50 μm [62]. Badania i prace technologiczne w tym zakresie były prowadzone także w kraju [63].

Drugie ważne zadanie realizowane przez laserową technologię drążenia otworów związane jest z wytwarzaniem ogniw z kontaktami tylnymi. Wprowadzenie technologii ogniw z metalizacją kanałową MWT (metal wrap-through) oraz ogniw z emiterem kanałowym EWT (emitter wrap-through) jest równoznaczne z przeniesieniem kontaktów z przedniej na tylną powierzchnię ogniwa. Zwiększa się w ten sposób aktywna powierzchnia ogniwa i jego sprawność. Realizacja tych technologii możliwa jest przy wykorzystaniu wiązki laserowej, wytwarzającej w ciągu sekundy techniką perkusyjną 5000-15000 otworów o średnicy kilkudziesięciu mikrometrów, a przy zastosowaniu techniki trepanacyjnej 25 otworów o średnicy 100 μm .

Literatura

- [1] Steen W.M., Mazumder J.: *Laser Material Processing: Fourth Edition*, 2010, Springer London Dordrecht Heidelberg New York.
- [2] Lei W.-S., Kumar A., Yalamanchili R.: *Die singulation technologies for advanced packaging: A critical review*, Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics, Vol. 30, 4, 2012, Article no. 040801.
- [3] Laemmel B., Zscherpe G., Fricke P.: *Scribing of Semiconductor Wafers with the Aid of Lasers*, Feingeratetechnik Berlin, Vol. 34, 8, 1985, pp. 353-355.
- [4] Hardway G.A.: *Applications of laser systems to microelectronics and silicon wafer dicing*, Solid State Technology, Vol. 13, 4, 1970, pp. 63-67.
- [5] Cooke M.: *Scribe and dice*, III-Vs Review, Vol. 19, 4, 2006, pp. 20-24.
- [6] Kumagai M., Uchiyama N., Ohmura E., Sugiura R., Atsumi K., Fukumitsu K.: *Advanced dicing technology for semiconductor wafer – Stealth dicing*, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 20, 3, 2007, pp. 259-265.
- [7] Ohmura E., Kawahito Y., Fukumitsu K., Okuma J., Morita H.: *Analysis of internal crack propagation in silicon due to permeable pulse laser irradiation – Study on processing mechanism of stealth dicing*, Proc. SPIE, Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies, Vol. 7996, 2010, Article no. 799603.
- [8] Haupt O., Siegel F., Schoonderbeek A., Richter L., Kling R., Ostendorf A.: *Laser Dicing of Silicon: Comparison of Ablation Mechanisms with a Novel Technology of Thermally Induced Stress*, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 3, 3, 2008, pp. 135-140.
- [9] Bärsch N., Körber K., Ostendorf A., Tönshoff K.H.: *Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses*, Applied Physics A, Vol. 77, 2, 2003, pp. 237-242.

- [10] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak M., Mizeraczyk J., Tański M., Garasz K.: *Selected problems in IR and UV laser micromachining of Si and GaAs in submillimeter scale*, Microelectronic Engineering, Vol. 151, 2016, pp. 47-52.
- [11] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak M., Sek P., Tanski M.: *The efficiency and quality of silicon micromachining above the ablation threshold: A comparison for femto, pico and nanosecond laser*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Vol. 10974, 2018, Article no. 109740.
- [12] Venkatakrishnan K., Sudani N., Tan B.: *A high-repetition-rate femtosecond laser for thin silicon wafer dicing*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 18, 7, 1, 2008, Article no. 075032.
- [13] Fornaroli C., Holtkamp, J., Gillner A.: *Dicing of thin silicon wafers with ultra-short pulsed lasers in the range from 200 fs up to 10 ps*, Journal of Laser Micro Nanoengineering, Vol. 10, 2, 2015, pp. 229-233.
- [14] Mai T.A., Richerzhagen B., Snowdon P.C., Wood D., Maropoulos P.G.: *The Laser MicroJet® (LMJ) – A multi-solution technology for high quality micro-machining*, Proceedings of SPIE, Vol. 6459, 2007, Article no. 64590.
- [15] Lee J.-M., Jang J.-H., Yoo T.-K.: *Scribing and cutting a blue LED wafer using a Q-switched Nd:YAG laser*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 70, 5, 2000, pp. 561-564.
- [16] Bovatsek J., Tamhankar A., Patel R.S., Bulgakova N.M., Bonse J.: *Thin film removal mechanisms in ns-laser processing of photovoltaic materials*, Thin Solid Films, Vol. 518, 10, 2010, pp. 2897-2904.
- [17] Dunskey C., Colville F.: *Solid state laser applications in photovoltaics manufacturing*, Proceedings of SPIE, Solid State Lasers XVII: Technology and Devices, Vol. 6871, 2008.
- [18] Schoonderbeek A., Schütz V., Haupt O., Stute U.: *Laser processing of thin films for photovoltaic applications*, Journal of Laser Micro Nanoengineering, Vol. 5, 3, 2010, pp. 248-255.
- [19] Pawlak R., Kawczyński R., Korzeniewska E., Lebioda M., Rosowski A., Rymaszewski J., Sibiński M., Tomczyk M., Walczak M.: *Ogniwa fotowoltaiczne o niekonwencjonalnych kształtach*, Przegląd Elektrotechniczny, Vol. 89, 7, 2013, pp. 288-292.
- [20] Rybak M.: *Mikrokrzemowy czujnik do pomiaru drgań mechanicznych*, Politechnika Łódzka, 2013 (praca doktorska).
- [21] Samant A. N., Dahotre N. B.: *Laser machining of structural ceramics – A review*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, 6, 2009, pp. 969-993.
- [22] Tsai C. H., Liou C. S.: *Fracture mechanism of laser cutting with controlled fracture*, Journal of Manufacturing Science and Engineering, Vol. 125, 3, 2003, pp. 519-528.
- [23] Kalyanasundaram D., Shehata G., Neumann C., Shrotriya P., Molian P.: *Design and validation of a hybrid laser/water-jet machining system for brittle materials*, Journal of Laser Applications, Vol. 20, 2, 2008, pp. 127-134.
- [24] Moorhouse C.J., Villarreal F., Wendland J.J., Baker H.J., Hall D.R., Hand D.P.: *CO2 laser processing of alumina (Al₂O₃) printed circuit board substrates*, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 28, 3, 2005, pp. 249-258.
- [25] Yan Y., Li L., Sezer K., Whitehead D., Ji L., Bao Y., Jiang Y.: *Nano-second pulsed DPSS Nd:YAG laser striation-free cutting of alumina sheets*, International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 53, 1, 2012, pp. 15-26.

- [26] Wang X.C., Zheng H.Y., Chu P.L., Tan J.L., Teh K.M., Liu T., Ang B.C.Y., Tay G.H.: *High quality femtosecond laser cutting of alumina substrates*, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 48, 6, 2010, pp. 657-663.
- [27] Oosterbeek R.N., Ward T., Ashforth S., Bodley O., Rodda A.E., Simpson M.C.: *Fast femtosecond laser ablation for efficient cutting of sintered alumina substrates*, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 84, 1, 2016, pp. 105-110.
- [28] Molian R., Shrotriya P., Molian P.: *Thermal stress fracture mode of CO₂ laser cutting of aluminum nitride*, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 39, 7-8, 2008, pp. 725-733.
- [29] Kalyanasundaram D., Shrotriya P., Molian P.: *Obtaining a relationship between process parameters and fracture characteristics for hybrid CO₂ laser/waterjet machining of ceramics*, Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME, Vol. 131, 1, 2009, pp. 0110051-01100510.
- [30] Sharma A, Yadava V.: *Experimental analysis of Nd-YAG laser cutting of sheet materials – A review*: Optics and Laser Technology, Vol. 98, 1, 2018, pp. 264-280.
- [31] Meijer J.: *Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 149, 1-3, 2004, pp. 2-17.
- [32] Shanjin Lv., Yang W.: *An investigation of pulsed laser cutting of titanium alloy sheet*, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 44, 10, 2006, pp. 1067-1077.
- [33] Uebel M., Bliedtner J.: *Laser precision cutting of high-melting metal foils*, Procedia Engineering, Vol. 69, 2014, pp. 99-103.
- [34] Kirchhoff M.: *Laser applications in battery production-From cutting foils to welding the case*, 3rd International Electric Drives Production Conference, EDPC 2013 – Proceedings, 2013, Article no. 66897432013.
- [35] Brockman R.: *Laser applications in battery production*, LIA Today, Vol. 25, 2, 2017, pp. 6-7.
- [36] Pfleging W.: *A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries*, Nanophotonics, Vol. 7, 3, 2018, pp. 549-573.
- [37] Li C.-H., Tsai M.-J., Yang C.-D.: *Study of optimal laser parameters for cutting QFN packages by Taguchi's matrix method*, Optics and Laser Technology, Vol. 39, 4, 2007, pp. 786-795.
- [38] Friedel S., von Freyhold N.: *Cutting narrow bars in thin metal foils*, Industrial Laser Solutions, 2015, pp. 4-8.
- [39] Meeß R., Hagedorn D., Löffler F.: *Laser cutting of thin gold foils*, Proceedings of the 10th International Conference of the European Society for Precision Engineering and Nanotechnology, EUSPEN 2010, Vol. 2, 2010, pp. 33-36.
- [40] Schuettler M., Stiess S., King B.V., Suaning G.J.: *Fabrication of implantable microelectrode arrays by laser cutting of silicone rubber and platinum foil*, Journal of Neural Engineering, Vol. 2, 1, 2005, pp. S121-S128.
- [41] Kathuria Y.P.: *Laser microprocessing of metallic stent for medical therapy*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 170, 3, 2005, pp. 545-550.
- [42] Muhammad N., Whitehead D., Boor A., Li L.: *Comparison of dry and wet fibre laser profile cutting of thin 316L stainless steel tubes for medical device applications*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 210, 15, 2010, pp. 2261-2267.
- [43] Muhammad N., Whitehead D., Boor A., Oppenlander W., Liu Z., Li L.: *Picosecond laser micromachining of nitinol and platinum-iridium alloy for coronary stent applications*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 106, 3, 2012, pp. 607-617.

- [44] Hung C.-H., Chang F.-Y., Chang T.-L., Chang Y.-T., Huang K.-W., Liang P.-C.: *Micromachining NiTi tubes for use in medical devices by using a femtosecond laser*, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 66, 2015, pp. 34-40.
- [45] Pawlak R., Ćwidak K.: *Laserowe kształtowanie właściwości topików bezpieczników*, Przegląd Elektrotechniczny, Vol. 3, 2019, pp. 78-82.
- [46] Pawlak R., Rosowski A., Tomczyk M., Walczak M., *Precise laser cutting of narrowings in miniature fuse links by use of fiber laser and YAG (355 NM) laser*, ICALEO 2010, 29th International Congress Proceedings, Laser Institute of America, Vol. 103, 2010, pp. 777-783.
- [47] Schulz W., Eppelt U., Poprawe R.: *Review on laser drilling I. Fundamentals, modeling, and simulation*, Journal of Laser Applications, Vol. 25, 1, 2013, Article no. 012006
- [48] Yilbas B.S.: *Parametric study to improve laser hole drilling process*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 70, 1-3, 1997, pp. 264-273
- [49] Voisey K.T., Kudesia S.S., Rodden W.S.O., Hand D.P., Jones J.D.C., Clyne T.W.: *Melt ejection during laser drilling of metals*, Materials Science and Engineering A, Vol. 356, 1-2, 2003, pp. 414-424.
- [50] Zimny J.: *Laserowa obróbka mikrootworów*, PGA AGH WNT, Kraków 2011.
- [51] Dausinger F., Hügel H., Konov V.: *Micro-machining with ultrashort laser pulses: From basic understanding to technical applications*, Proceedings of SPIE, Vol. 5147, 2003, pp. 106-115.
- [52] Kaspar J., Luft A., Nolte S., Will M., Beyer E.: *Laser helical drilling of silicon wafers with ns to fs pulses: Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy characterization of drilled through-holes*, Journal of Laser Applications, Vol. 18, 2, 2006, pp. 85-92.
- [53] Ancona A., Röser F., Rademaker K., Limpert J., Nolte S., Tünnermann A.: *High speed laser drilling of metals using a high repetition rate, high average power ultrafast fiber CPA system*, Optics Express, Vol. 16, 12, 2008, pp. 8958-8968.
- [54] Fornaroli C., Holtkamp J., Gillner A.: *Laser-Beam Helical Drilling of High Quality Micro Holes*, Physics Procedia, Vol. 41, 2013, pp. 661-669.
- [55] Cheng J., Perrie W., Sharp M., Edwardson S.P., Semaltianos N.G., Dearden G., Watkins K.G.: *Single-pulse drilling study on Au, Al and Ti alloy by using a picosecond laser*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 95, 3, 2009, pp. 739-746.
- [56] Low D.K.Y., Li L., Corfe A.G., Byrd P.J.: *Spatter-free laser percussion drilling of closely spaced array holes*, International Journal of Machine Tools & Manufacture, Vol. 41, 3, 2001, pp. 361-377.
- [57] Biffi C.A., Previtali B.: *Spatter reduction in nanosecond fibre laser drilling using an innovative nozzle*, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 66, 9-12, 2013, pp. 1231-1245.
- [58] Wang X.D., Michalowski A., Walter D., Sommer S., Kraus M., Liu J.S., Dausinger F.: *Laser drilling of stainless steel with nanosecond double-pulse*, Optics and Laser Technology, Vol. 41, 2, 2009, pp. 148-153.
- [59] Weck A., Crawford T. H. R., Wilkinson D. S., Haugen H. K., Preston J. S.: *Laser drilling of high aspect ratio holes in copper with femtosecond, picosecond and nanosecond pulses*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 90, 3, 2008, pp. 537-543.

- [60] Dunskey C.: *High-speed microvia formation with UV solid-state lasers*, Proceedings of the IEEE, Vol. 90, 10, 2002, pp. 1670-1680.
- [61] Kim K.-R., Cho J.-H., Lee N.-Y., Kim H.-J., Cho S.-H., Park H.-J., Choi B.: *High-precision and ultrafast UV laser system for next-generation flexible PCB drilling*, Journal of Manufacturing Systems, Vol. 38, 2016, pp. 107-113.
- [62] Bovatsek J.: *Advanced UV lasers for fast, high-precision PCB manufacturing*, The PCB Magazine, Vol. 11, 2016, pp. 36-44.
- [63] Kozioł G., Stęplewski W.: *Zastosowanie laserów w technologii płytek drukowanych o wysokiej gęstości upakowania połączeń*, Elektronika, Vol. 11, 2008, pp. 43-47.

5. MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI I TWORZENIE MATERIAŁÓW W MIKROSKALI

Modyfikacja właściwości materiałów lub tworzenie nowych materiałów w mikroskali jest wynikiem mikroobróbki laserowej przyrostowej (laser additive manufacturing – LAM). Do tej grupy należą wdrożone do praktyki przemysłowej procesy litografii, laserowej mikrostereolitografii, laserowe technologie modyfikacji oraz syntezy materiałów w warstwie lub mikroobjętości. Procesy te wykorzystujące w złożony sposób wysokoenergetyczne oddziaływanie wiązki laserowej, zaliczane są do najnowocześniejszych metod inżynierii materiałowej. W ich wyniku powstają często materiały nowej generacji o wysokim stopniu nierównowagi, będące rezultatem szybkiego krzepnięcia i amorfizacji, ukierunkowanego wzrostu, czy też syntezy wielowarstw atomowych. Specjalne właściwości fizyczne, a także zespół cech użytkowych, uzyskuje się w materiałach nowej generacji przede wszystkim dzięki procesom fizycznym i chemicznym właściwym tylko dla określonej technologii. Szczególną cechą tych materiałów jest również to, że wytwarzane są nie jako materiał masywny (objętościowy), lecz jako elementy o określonych wymiarach (amorficzne, warstwowe, mikroobszary przestrzenne), lub jak to ma miejsce w przypadku materiałów warstwowych, związane z określonym podłożem. Omówienie mikrotechnologii laserowych polegających na modyfikacji warstwy wierzchniej materiału zaczyna się od fotolitografii wykorzystującej lasery, z uwagi na ogromne znaczenie tej technologii dla rozwoju techniki. Fotolitografia laserowa oraz laserowe technologie modyfikacji materiałów półprzewodnikowych rozwijane są w laboratoriach najbardziej zaawansowanych firm produkujących układy scalone.

5.1. Modyfikacja warstwy wierzchniej materiału

5.1.1. Fotolitografia laserowa i modyfikacja właściwości materiałów półprzewodnikowych

Fotolitografia to kilkietapowy proces polegający na odtworzeniu na podłożu półprzewodnikowym (a ściślej w warstwie fotorezystu) wzoru, który umożliwia następnie wytworzenie w materiale funkcjonalnych mikroobszarów o określonych kształtach, wymiarach, położeniu i właściwościach – od dielektrycznych, poprzez półprzewodnikowe o różnym charakterze, aż do przewodzących. Fotolitografia odgrywa zasadniczą rolę pośród procesów technologicznych w mikroelektronice, a jej koszt stanowi 35-40% całkowitych kosztów wytworzenia struktury układu scalonego na płytce krzemowej. Kluczowe znaczenie w procesie fotolitografii ma źródło światła (promieniowania). Śmiało można stwierdzić, że wprowadzenie do procesu litografii w końcu lat 1980 lasera ekscymerowego o długości fali 248 nm

(KrF), a następnie w roku 2001 lasera o długości fali 193 nm (ArF) doprowadziło do niezwykłego rozwoju mikroelektroniki o wysokiej skali integracji [1]. Tym technologiom zawdzięczamy towarzyszące nam na co dzień efekty postępu w dziedzinie sprzętu komputerowego i jego powszechne wykorzystanie, niezwykły rozwój technik telekomunikacyjnych, w tym m.in. telefony komórkowe, budowę wielu urządzeń wyposażonych w mikroprocesory, a także rozwój technologii informatycznych. W najnowszych technikach fotolitografii o rozdzielczości poniżej 45 nm (lata 2009-2010) bezpośrednie naświetlanie wiązką laserową zastępowane jest przez źródła promieniowania UV, w którego wytwarzaniu laser odgrywa rolę pośrednią [2].

Zasadnicze etapy litografii to:

- nanoszenie fotorezystu
- pozycjonowanie i naświetlanie
- wywoływanie naświetlonego fotorezystu

Jednym z najistotniejszych etapów fotolitografii jest naświetlanie (odwzorowanie) topografii obszarów układu scalonego na warstwie fotorezystu pokrywającego płytkę półprzewodnika (wafer). Źródłem obrazu układu scalonego jest maska, czyli obraz obszarów wytworzony w warstwie chromu na płytce szklanej. W technologii submikronowej występują ostre wymagania w zakresie precyzji i dokładności odwzorowania, dlatego wiele z technik litografii realizuje się przy wykorzystaniu laserów. Wiązkę laserową wyróżniają bowiem szczególne właściwości, zapewniające wysoką jakość i szybkość procesów, np.: lokalność oddziaływania z rozdzielczością powierzchniową oraz przestrzenną rzędu 0.2 μm , nieznaczne nagrzewanie całej płytki półprzewodnikowej, brak szkodliwych oddziaływań radiacyjnych ze względu na niedużą energię kwantów, możliwość inicjowania rezonansowych reakcji fotochemicznych oraz czystość i łatwość sterowania procesem. Podstawowym parametrem procesu litografii jest rozdzielczość, czyli osiągalny, powtarzalny minimalny wymiar wytwarzanych elementów (*CD – critical dimension*). Rozdzielczość jest ograniczona przez długość fali λ zastosowanego promieniowania oraz aperturę numeryczną systemu optycznego *NA* zgodnie z zależnością:

$$CD = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (5.1)$$

Apertura numeryczna *NA* określa zdolność soczewki do skupiania promieniowania ulegającego dyfrakcji, k_1 – współczynnik związany z parametrami procesu (0,4÷0,6). Układ optyczny o dużej wartości *NA* może zbierać (skupiać) wyższe rzędy ugiętej wiązki i generuje ostrzejszy obraz. Apertura numeryczna projekcyjnych układów optycznych stosowanych w litografii zawiera się na ogół w przedziale 0,6÷1. Oznacza to np., że zastosowanie lasera KrF (248 nm) przy $NA = 0,85$ oraz $k_1 = 0,4$ może zapewnić rozdzielczość rzędu 116 nm. W praktyce zastosowanie lasera ekscymerowego KrF (248 nm) przy jednoczesnym wprowadzeniu techniki masek przesuwających fazę oraz udoskonalonej metody eliminującej dyfrakcyjne

błędy odwzorowania (*optical proximity correction*) pozwoliło na rozpowszechnienie się technologii 90 nm. W technologii 90 nm w 2004 roku wyprodukowano m.in. procesor Pentium 4. W roku 2006 opracowano technologię 65 nm (*firma Fujitsu*) dzięki zastosowaniu nowych materiałów na elektrodę bramki (NiSi/polikrzem, zamiast CoSi₂/polikrzem) oraz elektrody źródła i drenu (NiSi zamiast CoSi₂). Umożliwiło to wyprodukowanie dwurdzeniowych procesorów Intel Core 2 Duo zawierających ponad 1,5 mld tranzystorów. Kolejne rozwiązania w zakresie fotolitografii dotyczyły udoskonalanej techniki immersji, pozwalającej na wprowadzenie technologii o rozdzielczości 45 nm. Nawet ten krótki przegląd rozwoju fotolitografii, jako procesu podstawowego dla technologii układów scalonych, uzmysławia rolę laserów w dynamicznym postępie mikroelektroniki w ostatnich 20 latach.

Tabela 5.1. Parametry laserów stosowanych w fotolitografii

Rodzaj lasera	Długość fali (nm)	Energia wiązki (mJ/impuls)	Częstotliwość impulsów (kHz)	Czas trwania impulsów (ns)	Wymiar krytyczny CD (μm)
KrF	248	10-15	1-2,5	25	0.25
ArF	193	5-10	2-4	15	0.18
F ₂	157	5-10	0,6-1	20	0.15

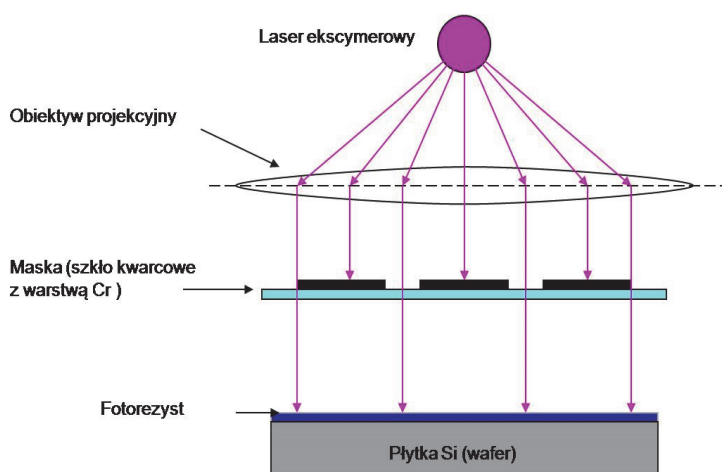
Źródło: opracowanie własne.

We współczesnej technologii mikroelektronicznej o najwyższej rozdzielczości wykorzystuje się dwie techniki litografii projekcyjnej: z wykorzystaniem systemu typu „mask-aligner” oraz z wykorzystaniem systemu „wafer-stepper”.

Sposób naświetlania typu „mask-aligner” (rys. 5.1) przenosi obraz maski na wafer w skali 1:1 i jest stosowany do rozdzielczości ok. 1 μm. Jednocześnie naświetlane są wszystkie chipy na podłożu krzemowym. W fotolitografii o rozdzielczości poniżej 250 nm naświetlanie odbywa się w urządzeniu „wafer-stepper” (Step-&-Repeat Alignment/Exposure), którego schemat pokazano na rys. 5.2.

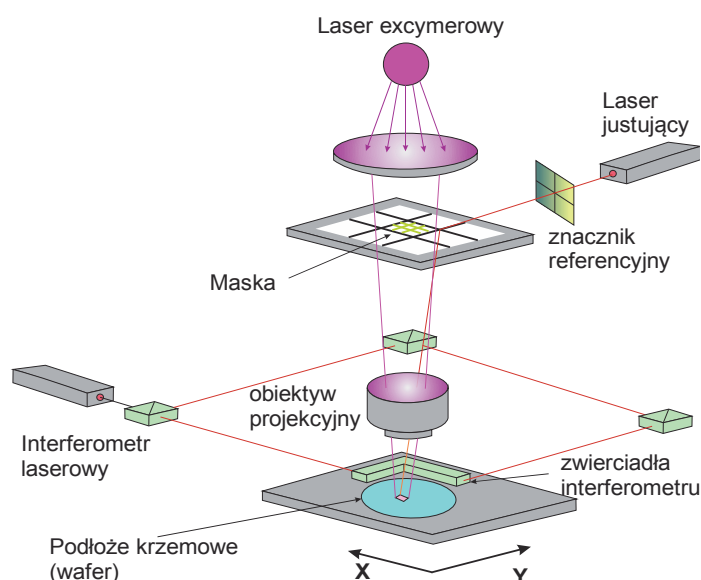
W przypadku techniki „wafer-stepper” układ obszarów na masce jest powiększony, a system projekcyjny zmniejsza go (najczęściej 2÷5×), rzutując na podłoże krzemowe. Redukcja obrazu zapewnia bardzo wysoką rozdzielczość. Układ otworów na masce odpowiada obszarowi jednego chipu. Stepper przesuwając podłoże i urządzenie wykonuje odwzorowanie (naświetlenie) następnego chipu.

Zaletą podstawową tej techniki jest wysoka rozdzielczość i ostry obraz konturów na płycie krzemowej uzyskany dzięki zmniejszaniu obrazu maski podczas projekcji. Ponieważ naświetlanie płytki odbywa się sekwencyjnie, proces ten wymaga niezwyklej precyzji przesuwu i jest kosztowny. Laser ekscymerowy stanowi źródło fali projekcyjnej, ponadto występuje interferometr laserowy służący do przesuwu i pozycjonowania płytki krzemowej oraz laser pozycjonujący maskę.



Rys. 5.1. Fotolitografia projekcyjna typu „mask-aligner” z laserem ekscimerowym jako źródłem promieniowania UV

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 5.2. Fotolitografia projekcyjna typu „wafer-stepper” z laserem ekscimerowym jako źródłem promieniowania UV

Źródło: wg [3].

Pojawiają się nowe idee wykorzystujące lasery do litografii wyższej rozdzielczości, np. związane z optyką bliskiego pola (*near-field optics*) [4] oraz litografią opartą na bezpośrednim zapisie laserowym (*direct-laser-writing optical lithography*) [5].

Drugim ważnym obszarem zastosowań laserów w technologiach mikroelektronicznych jest modyfikacja właściwości materiałów półprzewodnikowych. Zakres prowadzonych badań i prac technologicznych w tym obszarze jest bardzo

szeroki i jego omówienie wykracza poza ramy niniejszej monografii. Ze względu na olbrzymie znaczenie wszelkich technologii dotyczących modyfikacji właściwości półprzewodników w tym miejscu zasygnalizowane zostaną jedynie najważniejsze tematy tych prac. Zainteresowanym czytelnikom w dokładniejszej lekturze tematu może pomóc zacytowana literatura.

Wśród procesów wykorzystujących lasery do modyfikacji właściwości półprzewodników można wyróżnić m.in. wygrzewanie laserowe, domieszkowanie krzemu i węgla krzemu, dyfuzję inicjowaną laserowo, wytwarzanie złączy. Wygrzewanie laserowe (*laser annealing*) jest podstawowym procesem stosowanym m.in. do krystalizacji cienkich warstw krzemu amorficznego na potrzeby wyświetlaczy ciekłokrystalicznych z aktywną matrycą. Uzyskiwany w tym procesie krzem polikrystaliczny umożliwia wytworzenie mniejszych niż przy zastosowaniu innych metod tranzystorów cienkowarstwowych, zdolnych do sterowania pojedynczym subpikselem matrycy. W procesie poli-krystalizacji warstwy wykorzystywane są lasery ze stałym ośrodkiem aktywnym pompowane diodami lub lasery ekscymerowe [6, 7, 8].

Wśród metod domieszkowania laserowego półprzewodników można wyróżnić domieszkowanie poprzez wygrzewanie domieszek implantowanych jonowo oraz inicjowanie dyfuzji z fazy gazowej i stałej. Metody te stanowią dobrą alternatywę do metody szybkiej obróbki termicznej (RTP – *Rapid Thermal Processing*) ze względu na możliwość tłumienia zjawiska przejściowej wzmocnionej dyfuzji. Cząsy narastania i wygaszania procesu są rzędu setek nanosekund, dzięki czemu uzyskuje się ostre profile koncentracji i wyższy poziom domieszkowania [9-11]. Lasery są również nieodzowne w wytwarzaniu i domieszkowaniu ogniw fotowoltaicznych z kontaktami zagrzebanymi oraz wytwarzaniu kontaktów emiterowych [12].

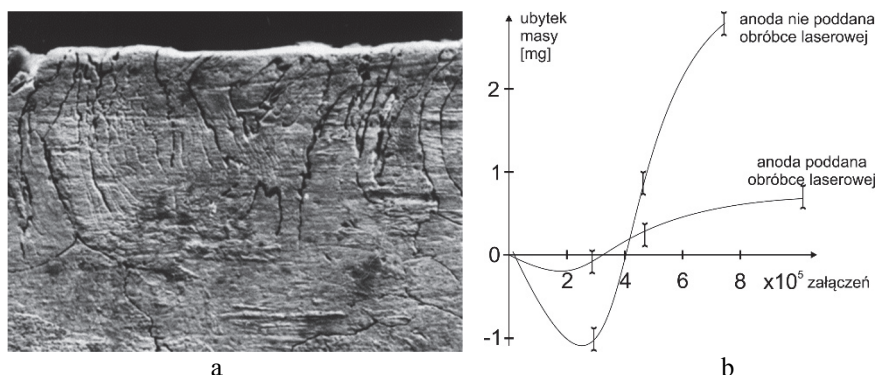
Do procesów wykorzystujących lasery należą również laserowe metody osadzania próżniowego warstw różnorodnych półprzewodników (p. 5.2.3) oraz procesy amorfizacji i devitryfikacji omówione w p. 5.1.3.

5.1.2. Modyfikacja warstwy wierzchniej metali przez przetopienie

Przetopienie laserowe powoduje powstawanie struktur drobnoziarnistych albo dendrytycznych, tworzenie się nierównowagowych faz międzymetalicznych, a nawet amorficznych, wzrost defektów struktury oraz powstanie pola naprężeń [13]. Obserwuje się roztwory przesycone, a także fazy metastabilne, będące wynikiem krystalizacji nierównowagowej [13-16].

Krystalizacja przetopu wytworzonego pojedynczym impulsem laserowym odzwierciedla kierunek gradientów temperatury w roztopionym jeziorze po zakończeniu impulsu laserowego. Ziarna przetopu dobudowują się epitaksjalnie do ziaren materiału nieprzetopionego. W przypadku przetapiania wiązką ciągłą na powierzchnię międzyfazową ciecz-ciało stałe nakłada się pole temperaturowe, które powoduje, że prędkość wzrostu na dnie wanny jest równa zero, natomiast największą wartość przyjmuje na powierzchni. Prowadzić to może do powstania różnorodnych struktur, z płaskim frontem krystalizacji, poprzez komórki, dendryty, aż do ponownie płaskiego [13-15]. Nie wszystkie z wymienionych rodzajów struktur obserwuje się w każdym laserowo przetopionym materiale.

Rodzaj struktury może zależeć od prędkości skanowania wiązki, a także od składu stopu poddanego obróbce laserowej [16].



Rys. 5.3. Modyfikacja odporności łukowej anody wolframowej po przetopieniu laserowym: a) struktura przetopionej warstwy wolframu; b – ubytek masy w wyniku erozji łukowej

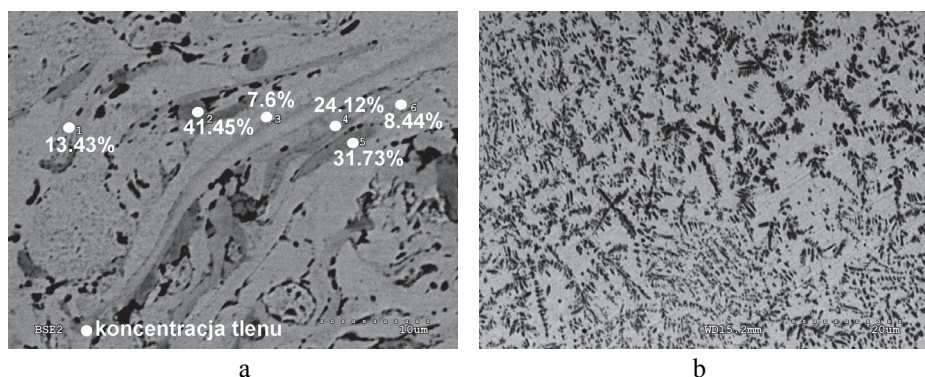
Źródło: opracowanie własne.

Autor przeprowadził badania przetapiania laserowego metali o szczególnym znaczeniu dla zastosowań w elektrotechnice i elektronice, które obejmowały:

- generację warstwy wierzchniej o ukierunkowanej morfologii;
- homogenizację warstw natryskiwanych plazmowo.

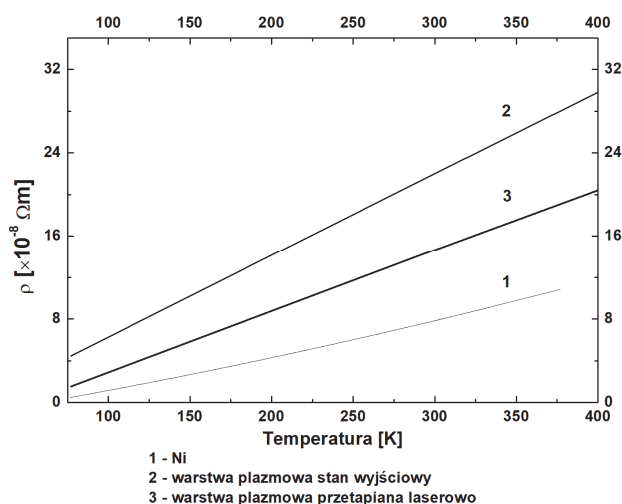
Wyniki tych badań przedstawiono m.in. w [17-23]. Przetapiano impulsami milisekundowymi lasera Nd:YAG metale trudnotopliwe, wykorzystywane jako materiały stykowe i elektrodowe. Strukturę przetopionej warstwy wierzchniej wolframu tworzą wydłużone kolumnowe ziarna, wyrastające praktycznie prostopadle do powierzchni granicznej przetopu. Przetopione warstwy metali trudnotopliwych wykazują większą mikrotwardość [17, 19-20, 23] oraz zwiększoną odporność na erozyjne działanie łuku elektrycznego. Objawia się to mniejszym ubytkiem masy nakładek stykowych poddanych wielokrotnym załączeniom (rys. 5.3). Drobnopiękna struktura zmodyfikowanej warstwy w płaszczyźnie styku zapewniła korzystne warunki dla migracji łuku, a ponadto prostopadła do podłoża orientacja długich ziaren w warstwie sprzyjała lepszemu odprowadzaniu ciepła łuku.

Jedną z ważnych technik uszlachetniania powierzchniowego jest natryskiwanie plazmowe. Wytwarzane warstwy są porowate, niejednorodne strukturalnie i zawsze charakteryzują się gęstością mniejszą niż materiał lity. Przetopienie laserowe powodowało korzystny wzrost gęstości warstwy wierzchniej przy minimalnym obciążeniu termicznym podłoża, zwiększenie zakresu mieszania składników stopu oraz (lub) stłumienie niepożądanych faz. Poprzez przetopienie poprawiano strukturę i przyczepność warstw Al-Si, kobaltowo-niklowych, molibdenowo-chromowych, niobowych, tytanowych, kobaltowo-węglkowych (WC), borkowo-chromowych, niklowo-tytanowych i węgliko-azotowych.



Rys. 5.4. Zmiana struktury plazmowo natrykiwanych warstw niklu:
a – struktura wyjściowa, zaznaczono koncentrację tlenu; b – jednorodna struktura
warstwy po przetopieniu laserowym
Źródło: opracowanie własne, [23].

Jako przykład może posłużyć laserowe przetapianie natrykiwanych plazmowo warstw niklowych [17]. Niejednorodna struktura pokrycia plazmowego wykazuje porowatość typu zamkniętego rzędu 14.5-18% i zawiera obszary czystego niklu oraz tlenków niklu, które szczególnie intensywnie występują w granicznych obszarach poszczególnych słoików warstwy plazmowej (rys. 5.4a). Ponadto znaczną część objętości warstwy zajmują bezpostaciowe obszary o koncentracji tlenu od ok.7.6 do 42% at., które można traktować jako roztwory tlenków niklu o różnej koncentracji w czystym niklu. Trzykrotne przetopienie laserową wiązką impulsową doprowadziło do ujednorodnienia struktury warstwy plazmowej, która składa się z osnowy czystego niklu, z równomiernie rozłożonymi dendrytami o zawartości ok. 34% at. O, co sugeruje skład Ni_3O .



Rys. 5.5. Rezystywność warstwy plazmowej Ni przed i po przetopieniu laserowym
Źródło: opracowanie własne, [23].

Przetapianie laserowe wpływa także na zmianę rezystywności warstw plazmowych, co ma znaczenie przy wykorzystaniu pokryw plazmowych jako warstw wierzchnich materiałów stykowych bądź elektrodowych. Zmiana rezystywności może także posłużyć jak miernik stopnia ujednorodnienia warstw po przetopieniu laserowym. Na rys. 5.5 pokazano zmianę rezystywności warstw plazmowych Ni po przetopieniu laserowym w zakresie temperatur 77-350 K [23]. Zmniejszeniu rezystywności towarzyszy wzrost wartości temperaturowego współczynnika rezystywności od 1.8×10^{-2} 1/K do 3.3×10^{-2} 1/K. Zmiana (zmniejszenie się) rezystywności warstwy w wyniku przetapiania laserowego ma zatem kilka źródeł. W warstwie po przetopieniu laserowym nie występuje składnik pochodzący od porowatości, faza niklowa zajmuje większą objętość względną, a rezystywność wnoszona przez tlenki jednoznacznie rozmieszczone w strukturze zależy tylko od ich udziału objętościowego.

5.1.3. Amorfizacja i dewitryfikacja

Z zależności pomiędzy gradientem temperatury i prędkością krystalizacji (rys. 1.19) wynika, że struktury powstające dla dużych wartości iloczynu $G R > 10^6$ K/s mają charakter amorficzny [13]. Aby mogło dojść do „zamrożenia” struktury, musi być spełnione wymaganie, aby ilość ciepła odprowadzanego z przetopu w jednostce czasu była większa niż uwalnianego się ciepła krystalizacji. Prędkości chłodzenia niezbędne dla zestalania amorficznego wyznaczone na drodze analiz teoretycznych wynoszą 10^6 K/s, a nawet 10^7 K/s. Zainteresowanie materiałami amorficznymi jest bardzo duże, ze względu na szczególne ich właściwości różne od materiałów o strukturze krystalicznej. Kinetyka chłodzenia towarzysząca oddziaływaniu impulsowej wiązki laserowej zapewnia odpowiednie warunki dla przemian fazowych faza krystaliczna – faza amorficzna lub faza amorficzna – faza krystaliczna.

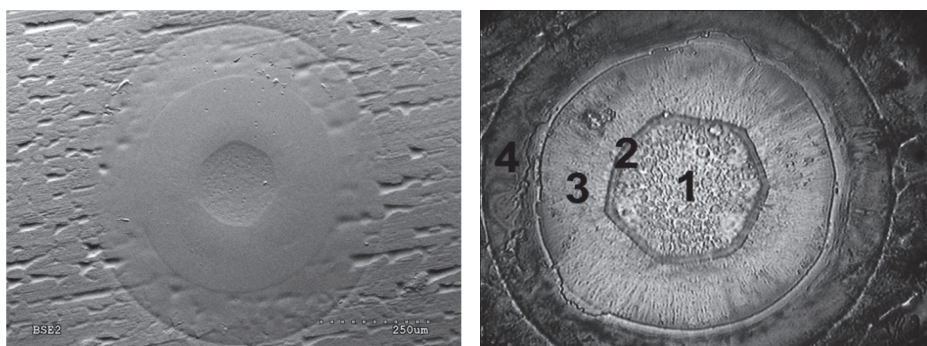
Amorfizacja i dewitryfikacja w metalach

W elektrotechnice i elektronice istotne okazało się zastosowanie metali amorficznych jako materiałów ferromagnetycznych, wyróżniających się wybitnymi właściwościami magnetyków miękkich – bardzo mała wartość natężenia pola powściągającego, duża wartość przenikalności oraz minimalne straty od prądów wirowych. Jest to zespół parametrów szczególnie ważnych i korzystnych z punktu widzenia zastosowania na pracujące przy wyższych częstotliwościach rdzenie przetworników transduktorowych, elektroakustycznych, transformatorów impulsowych, głowic fonicznych i wizyjnych. Przy wytwarzaniu obwodów magnetycznych z materiałów amorficznych występują problemy technologiczne, np. podczas cięcia (materiał wybitnie twardy) lub łączenia cienkich taśm o grubości 20-30 μm . Obwody magnetyczne z materiałów amorficznych budowane są najczęściej jako rdzenie zwijane o przekroju prostokątnym lub składane z różnego rodzaju kształtek wykrawanych z arkusza. W tego rodzaju rozwiązaniach istotny jest problem trwałego spajania obwodów magnetycznych. Natomiast rdzenie transformatorów rozdzielczych z folii amorficznych (moc do 630 kVA) wykonuje się najczęściej jako trójkolumnowe po zestawieniu dwu rdzeni zwijanych. Nakładanie uzwojeń

wymaga przecinania bardzo twardych pakietów folii amorficznych, co powoduje szybkie tępienie tradycyjnych narzędzi. Podobny problem dotyczy wykrojników na małe obwody składane.

Laserowe cięcie i spawanie stopów amorficznych powoduje ich rekrytalizację, co oznacza wzrost ich konduktywności. Badania zjawisk zarodkowania i krystalizacji wykazały, że przy dostatecznie dużej prędkości skanowania materiał nie ulega devitryfikacji, natomiast mniejsze prędkości prowadzą do powstania obszarów krystalicznych. Zatem oddziaływanie impulsu laserowego z cienką folią amorficzną, wywołujące prawie płaskie pole temperaturowe, nie może doprowadzić do pełnej ponownej amorfizacji obszaru oddziaływania. Po przekroczeniu temperatury rekrytalizacji ferromagnetyczne szkła metaliczne stają się kruche, co wynika ze zmiany typu wiązań w mikroobszarach oraz segregacji pierwiastków niemetalicznych (Si, B, P).

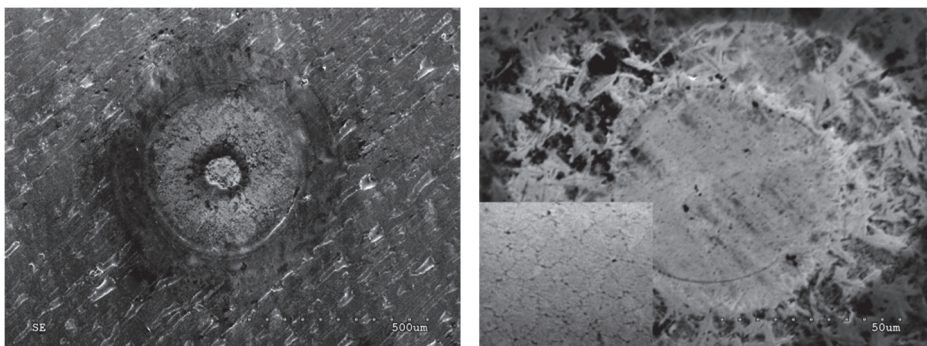
Badania autora dotyczyły laserowego przetapiania oraz spawania folii amorficznych przy użyciu milisekundowych impulsów lasera Nd:YAG. Wykorzystano dwa materiały amorficzne: A – na bazie żelaza $\text{Fe}_{81.5}\text{Si}_5\text{B}_{13.5}$ oraz B – na bazie kobaltu $\text{Co}_{74.3}\text{Fe}_{3.3}\text{Si}_{4.6}\text{Mn}_{2.2}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}$ (% wagowe) w postaci folii o grubości 25 μm . Dopuszczalny zakres optymalnej energii impulsu, pomiędzy minimalną wartością, przy której folia przetopiona jest na wskroś, a maksymalną energią, przy której folia ulega perforacji dla folii typu A zawarty jest od 80-170 mJ, a dla folii typu B od 120-250 mJ.



Rys. 5.6. Przetop laserowy w folii amorficznej $\text{Fe}_{81.5}\text{Si}_5\text{B}_{13.5}$, $E_i = 120 \text{ mJ}$, $t_i = 4 \text{ ms}$, $d_0 = 200 \mu\text{m}$: a – obraz mikroskopowy skaningowy w trybie elektronów odbitych (BSE); b – obraz przetopu w mikroskopie świetlnym
Źródło: opracowanie własne, [24].

Obrazy przetopu w folii amorficznej $\text{Fe}_{81.5}\text{Si}_5\text{B}_{13.5}$ pokazano na rys. 5.6. Badania struktury potwierdziły devitryfikację folii amorficznych w wyniku oddziaływania impulsu laserowego z zakresu milisekundowego. W obszarze przetopionym zachodzi wyraźna segregacja składników. Skład poszczególnych obszarów ewoluje od $\text{Fe}_{86.6}\text{Si}_{4.3}\text{B}_{9.2}$ (strefa centralna 1), poprzez $\text{Fe}_{84.1}\text{Si}_{4.9}\text{B}_{11}$

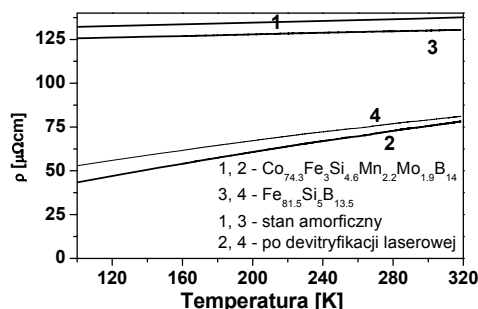
(strefa 2), $Fe_{81.7}Si_{3.5}B_{14.8}$ (strefa 3), $Fe_{80.1}Si_{7.2}B_{12.7}$ (strefa 4) do składu wyjściowego. Strefa wykryształizowana wykazuje większą twardość w porównaniu do materiału folii w stanie amorficznym, a rozkład mikrotwardości w funkcji odległości od centrum wykazuje zbieżność z rozkładem pierwiastków stopowych [24]. Badania właściwości wytrzymałościowych wykazały, że pęknięcia występują najczęściej w okolicy obszarów 3 oraz 4.



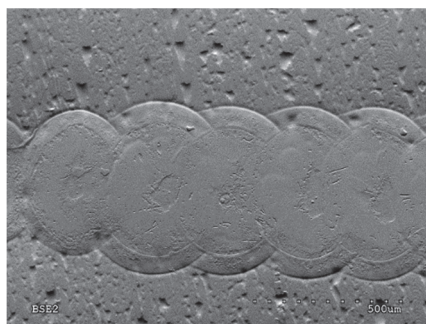
Rys. 5.7. Przetop laserowy w folii amorficznej $Co_{74.3}Fe_3Si_{4.6}Mn_{2.2}Mo_{1.9}B_{14}$
 $E_i = 170 \text{ mJ}$, $t_i = 4 \text{ ms}$, $d_0 = 200 \text{ μm}$:

- a – obraz mikroskopowy skaningowy w trybie elektronów odbitych (BSE);
 - b – dendrytyczna struktura przetopu z powiększonym obrazem ziaren w strefie centralnej
- Źródło: opracowanie własne, [24].*

Przetopienie folii amorficznej na bazie kobaltu $Co_{74.3}Fe_3Si_{4.6}Mn_{2.2}Mo_{1.9}B_{14}$ powoduje krystalizację czterech obszarów, w których segregacja składników występuje w nieznacznym stopniu. Centrum zajmują ziarna Co wzbogacone w Si i nieco uboższe w pozostałe składniki stopowe, w kolejnych strefach wykryształizowały dendryty o wyjściowej zawartości Co oraz Fe, dalej wąski pierścień uboższy w Fe i wzbogacony w Mn, na zewnątrz pierścienia przetopu z nieco większą zawartością Fe. Rezystywność przetopionych folii amorficznych zmniejszyła się skokowo [24]: dla folii $Fe_{81.5}Si_5B_{13.5}$ od $130,2 \times 10^{-8} \Omega m$ do $78,2 \times 10^{-8} \Omega m$; dla folii $Co_{74.3}Fe_3Si_{4.6}Mn_{2.2}Mo_{1.9}B_{14}$ od $136,8 \times 10^{-8} \Omega m$ do $74,6 \times 10^{-8} \Omega m$. Te wyniki wskazują na devityfikację folii amorficznych po przetopieniu laserowym impulsem milisekundowym. Dodatkowym potwierdzeniem tych spostrzeżeń jest przebieg charakterystyk $\rho(T)$, rys. 5.8. W zakresie temperatur 100-320 K rezystywność badanych folii amorficznych zmienia się liniowo, przy czym temperaturowy współczynnik rezystywności osiąga bardzo małe wartości: dla folii $Fe_{81.5}Si_5B_{13.5}$ $TWR = 1,87 \times 10^{-4} \text{ 1/K}$, a dla folii $Co_{74.3}Fe_3Si_{4.6}Mn_{2.2}Mo_{1.9}B_{14}$ $TWR = 1,83 \times 10^{-4} \text{ 1/K}$. Po devityfikacji charakter zależności $\rho(T)$ zmienił się, a współczynniki temperaturowe zwiększyły się do wartości charakterystycznych dla stopów krystalicznych: dla folii $Fe_{81.5}Si_5B_{13.5}$ do wartości $2,73 \times 10^{-3} \text{ 1/K}$, a dla folii $Co_{74.3}Fe_3Si_{4.6}Mn_{2.2}Mo_{1.9}B_{14}$ do $4,2 \times 10^{-3} \text{ 1/K}$.



Rys. 5.8. Rezystywność folii amorficznych przed i po laserowej krystalizacji
Źródło: opracowanie własne, [17].



Rys. 5.9. Widok spoiny pakietu folii amorficznych
Źródło: opracowanie własne, [17].

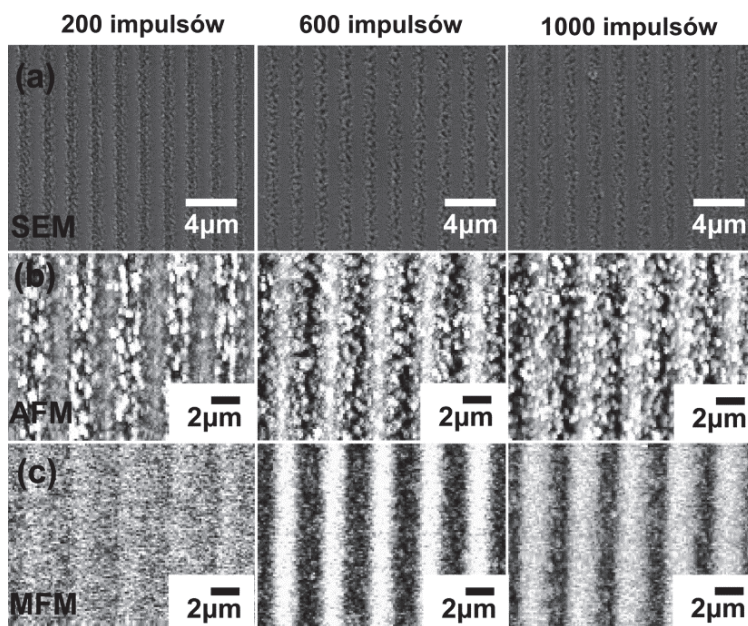
Wykorzystując wnioski z badań dotyczących laserowego przetapiania folii amorficznych, opracowano technologię spawania folii amorficznych. Spoinę na zakładkę w przypadku dwu folii wytwarzano impulsami o energii 140 mJ. Spawanie pakietu folii $\text{Fe}_{81.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}$ wymagało większych energii. Do zespawania pakietu 6 folii wymagana energia impulsu wynosiła 600 mJ, a wymiary poprzeczne spawu były następujące: $d_p = 600 \mu\text{m}$, $d_{\text{HAZ}} = 780 \mu\text{m}$. Struktura spoiny, jak i strefy wpływu ciepła jest krystaliczna, a morfologia spoiny odzwierciedla charakterystyczne cechy struktury przetopów. Interesujące, że poprzez odpowiedni dobór stopnia nakładania się kolejnych impulsów można wyeliminować występowanie stref o zwiększonej koncentracji Si, co zapewniło dużą wytrzymałość spoiny liniowej. Spawy liniowe dwu folii wykonane na zakładkę poddane próbie rozciągania wykazały wytrzymałość rzędu 1600 MPa.

Amorfizacja i devitryfikacja w materiałach magnetycznych

Wykorzystanie bardzo krótkich impulsów lasera femtosekundowego umożliwia lokalną amorfizację krystalicznych lub dewitryfikację amorficznych cienkich warstw metalicznych. Taka przemiana fazowa umożliwia generowanie struktur magnetycznych. W obu przypadkach stosuje się laser tytanowo-szafirowy generujący impulsy 130 fs o długości fali 800 nm. Pożądany rozkład (siatkę) zmodyfikowanych obszarów o okresowości rzędu 1 μm uzyskuje się dzięki

wykorzystaniu interferencji dwu wiązek laserowych (por. p. 2.2). W procesie laserowej amorfizacji warstwy krystalicznej Co_2MnSi zastosowano oddziaływanie kilkudziesięciu tysięcy impulsów o energii ok. $60 \mu\text{J}$, powtarzanych z częstotliwością 1kHz , co zapewniło heterogeniczne topienie warstwy w obszarach konstruktywnej interferencji obu wiązek laserowych i następujące po nim gwałtowne chłodzenie, prowadzące do amorfizacji. Krystalizacja warstwy amorficznej Cu_2MnSn natomiast prowadzi do wytworzenia obszarów (rys. 5.10), które składają się wyłącznie z fazy krystalicznej Cu_2MnSn o charakterze stopu Heuslera i wykazujących dobre właściwości magnetyczne [24]. Liczba impulsów rzędu kilkuset o energii ok. $100 \mu\text{J}$ jest wystarczająca do przemiany faza amorficzna – faza krystaliczna. Przy pewnej optymalnej liczbie impulsów padających na dany obszar linie fazy po krystalizacji poszerzają się nieco, ale ich kontrast magnetyczny jest lepiej zdefiniowany, co potwierdzają badania za pomocą mikroskopii sił magnetycznych (rys. 5.10). Metoda może być zastosowana do identyfikacji trwale namagnesowanych mikroobszarów.

Inna metoda selektywnego lokalnego namagnesowania wykorzystuje oddziaływanie impulsów nanosekundowych lasera excymerowego ($\lambda = 248 \text{ nm}$ lub 308 nm , $t_i = 8\text{-}10\text{ns}$, energia od kilkudziesięciu do kilkuset mJ) na folie amorficzne na osnowie Fe/Co oraz FeNi , powodując ich powtórne zeszklenie. Możliwe jest selektywne inicjowanie zmian właściwości strukturalnych i magnetycznych materiału w sposób niedostępny dla innych metod [26].



Rys. 5.10. Obraz SEM (a), AFM (b) oraz MFM (c) periodycznych struktur magnetycznych o wymiarach mikrometrowych, wytworzonych w amorficznej warstwie Cu_2MnSn laserem femtosekundowym

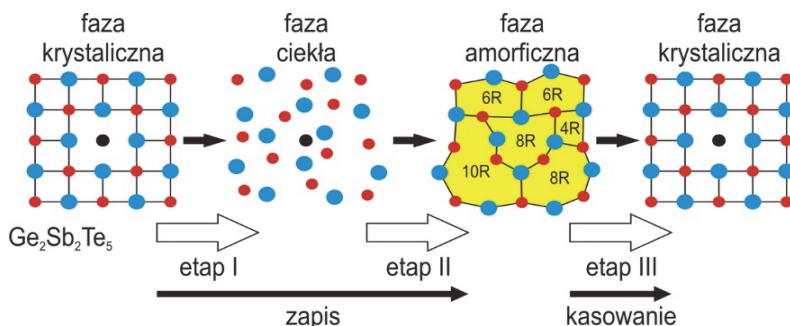
Źródło: [26], za zgodą American Institute of Physics.

Amorfizacja zachodzi w wyniku gwałtownego chłodzenia strefy przetopionej, a naprężenia towarzyszące procesom termicznym wymuszają reorientację osi łatwego magnesowania. Powstaje magnetyczna struktura domenowa o rozmiarach submikrometrowych, zależna w znacznym stopniu od współczynnika magnetostrykcji materiału.

Amorfizacja w materiałach półprzewodnikowych

Wywoływanie przejść fazowych faza krystaliczna – faza amorficzna największe znaczenie praktyczne uzyskało w odniesieniu do szkieł chalcogenidowych, kompozytowych materiałów o charakterze półprzewodnikowym. Poprzez oddziaływanie wiązki laserowej na warstwy stopów potrójnych ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; InSbTe) lub poczwórnych (Pd-Ge-Sb-Te) amorfizuje się lub krystalizuje mikroobszary o średnicy poniżej $\leq 1 \mu\text{m}$.

Przemiana fazowa powoduje dużą zmianę właściwości optycznych – faza amorficzna ma w szczególności znacznie mniejszy współczynnik odbicia niż faza krystaliczna (rzędu 15-25%). Przyjmuje się, że zmiana właściwości optycznych wynika z różnicy gęstości materiału w fazie amorficznej i krystalicznej rzędu 5-10%, chociaż najnowsze badania i obliczenia teoretyczne upatrują przyczynę w specyficznym rozmieszczeniu atomów w obu fazach [28,29].



Rys. 5.11. Laserowy zapis i kasowanie informacji w warstwie $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$
Źródło: wg [27].

Modyfikacja właściwości optycznych została wykorzystana do odwracalnego zapisu informacji na dyskach CD-RW, DVD-RAM, BR-RE. Ideę zapisu i kasowania informacji przedstawia rysunek 5.11.

Tabela 5.2. Parametry laserowego zapisu informacji w warstwach szkieł chalcogenidkowych

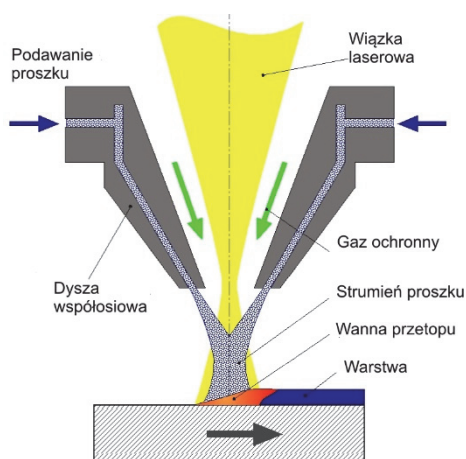
Parametr	Rodzaj płyty			
	CD-RW	DVD-RAM	BD-RE (<i>Blu-ray Recordable Erasable</i>) (jednowarstwowa)	BD-RE (dwuwarstwowa)
długość fali lasera λ	780 nm	660 nm	406 nm	406 nm
apertura numeryczna	NA = 0,50	NA = 0,60	NA = 0,85	NA = 0,85
minimalna długość znaku	0,833 μm	0,41 μm	0,149 μm	0,149 μm
odstęp ścieżek	1,60 μm	0,615 μm	0,32 μm	0,32 μm
pojemność zapisu	660 MB	4,7 GB	23,3 GB	50 GB

Źródło: opracowanie własne.

Oddziaływanie impulsu laserowego o mocy od 8 do 12 mW i czasie trwania rzędu kilkudziesięciu (30) nanosekund powoduje nagrzanie małego obszaru materiału o średnicy 1 μm powyżej temperatury topnienia (900-1200°C). Przejście do fazy amorficznej zachodzi przy prędkości chłodzenia ok. 10^9 - 10^{10} K/s. Obszar amorficzny jest stabilny przez okres minimum 10 lat. Kasowanie bitu informacji, czyli przemiana odwrotna: faza amorficzna – faza krystaliczna, odbywa się poprzez oddziaływanie impulsu o mniejszej amplitudzie i dłuższym czasie trwania, rzędu 50 ns, który nagrzewa lokalnie warstwę do temperatury 250-500 °C. Zastosowanie diod laserowych o coraz krótszej długości fali oraz układów ogniskujących o większej wartości apertury numerycznej zapewniło olbrzymi postęp w gęstości i pojemności zapisu informacji (tab. 5.2). Materiały zmieniające fazę nadal kandydują do zastosowania w pamięciach typu Flash.

5.1.4. Stopowanie warstwy wierzchniej metali

Stopowanie laserowe (ang. laser alloying) jest jedną z metod modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej metali. Polega na wprowadzaniu materiału stopowego (domieszki) w obszar stopiony poprzez oddziaływanie wiązki laserowej. Wytwarzane w procesie stopowania laserowego warstwy wierzchnie mają charakter stopów lub warstw dyspersyjnych zawierających nierozpuszczalne domieszki w osnowie metalu bazowego. W procesie jednostopniowym materiał stopowy podawany jest w obszar obróbki w formie proszku (ziarna o średnicy 10-30 μm), drutu lub gazu reaktywnego. W procesie jednostopniowym wykorzystuje się specjalne dysze (rys. 5.12).

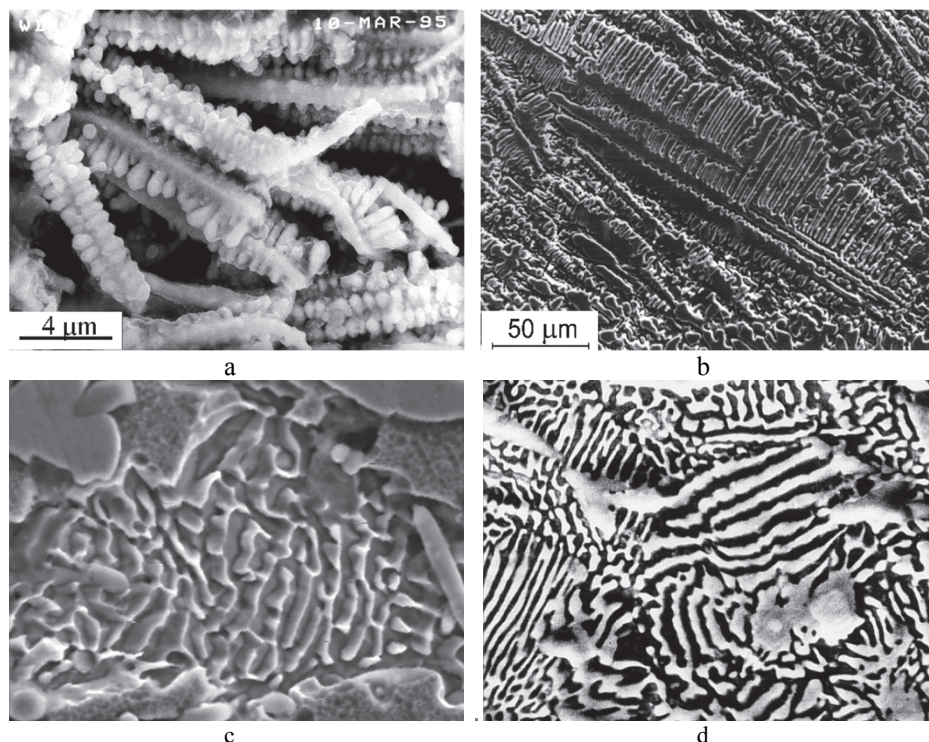


Rys. 5.12. Konstrukcja dyszy do jednostopniowego procesu stopowania
Źródło: wg [35].

W procesie dwustopniowym domieszka stopowa jest wstępnie naniesiona na powierzchnię poddawaną modyfikacji (warstwa o grubości od kilku do kilkuset μm) poprzez osadzanie próżniowe, naprasowywanie, nanoszenie koloidalnych warstw proszków, implantację jonową, pokrywanie galwaniczne, natryskiwanie plazmowe i następnie w drugim etapie procesu przetapiana wraz z podłożem [35-37]. Grubość warstwy stopowanej na ogół nie przekracza 1 mm i zawiera kilkadziesiąt procent domieszki, gdyż powstaje wskutek przetopienia na porównywalną głębokość metalu podłoża i materiału stopującego. W przypadku nieznacznego tylko nadtopienia materiału podłoża otrzymuje się warstwy platerowane (ang. *cladding*). W procesie dwustopniowym wykorzystuje się lasery o działaniu ciągłym i impulsowym, w jednostopniowym – zasadniczo ciągłą wiązkę laserową, natomiast oddziaływanie impulsowe tylko w przypadku domieszki wprowadzanej w formie gazowej.

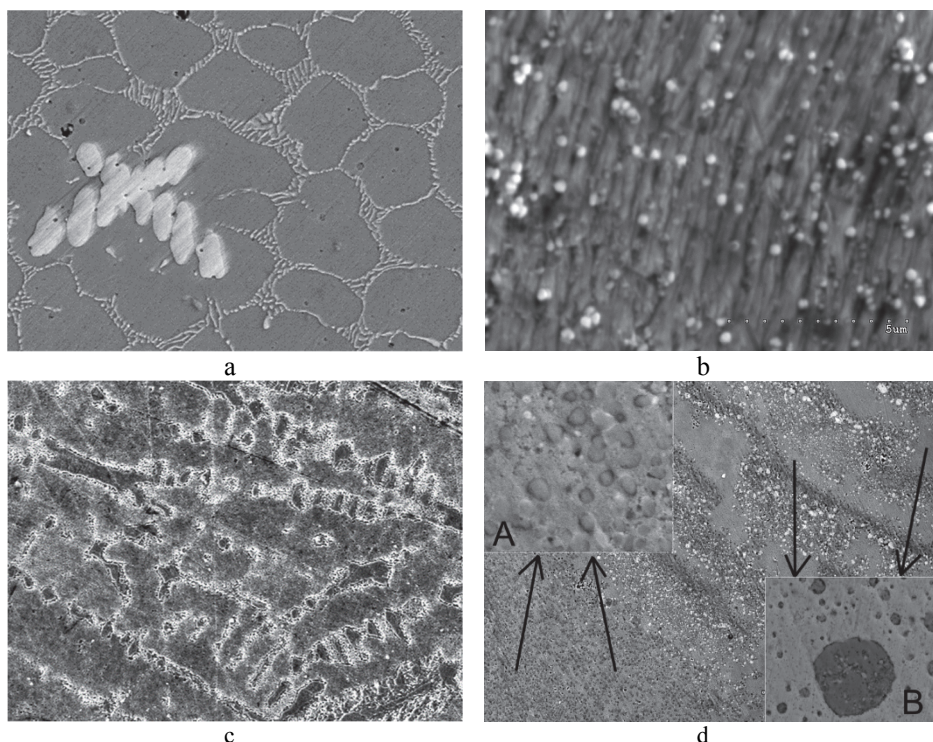
Modyfikacja powierzchni poprzez stopowanie laserowe jest procesem ekonomicznie bardziej opłacalnym wobec modyfikacji objętościowej, zużywa się bowiem małą ilość cennych niekiedy dodatków stopowych, zachowując

większość właściwości podłoża. Wiedza na temat laserowego stopowania ugruntowała się na przestrzeni lat 1980-2000, aktualnie rozwiązuje się konkretne zagadnienia związane z określonym zastosowaniem tej technologii.



Rys. 5.13. Charakterystyczne rozdrobnienie struktury warstw stopowanych: a) warstwa Mo/Ni, laser impulsowy (4 ms) Nd:YAG, odległość wtórnych odgałęzień dendrytów λ_2 od 0,5 do 0,8 μm ; b) dendryty w warstwie Mo/Ni, laser Nd:YAG wiązka ciągła, odgałęzienia wtórne w odległości $\lambda_2 \approx 3 \mu\text{m}$; c) rozdrobniona eutektyka w warstwie Mo/Ni, laser Nd:YAG wiązka ciągła, grubość płytek rzędu 0,7 μm ; d) eutektyka w warstwie stopowanej laserem CO_2 , odległość międzyfazowa eutektyki $\lambda \approx 0.3 \div 0.6 \mu\text{m}$
Źródło: opracowanie własne, [17].

Stopowanie laserowe cechuje duża precyzja przestrzenna, zdalny charakter oddziaływania i możliwość sterowania i automatyzacji. Możliwe jest tworzenie stopów powierzchniowych na różnorodnych podłożach, z użyciem szerokiej gamy dodatków stopujących. Ze względu na szczególne cechy procesu, w tym bardzo duże szybkości topienia, dynamiczne mieszanie wywołane konwekcją termokapilarną, szybkie chłodzenie i krystalizacja, uzyskuje się warstwy wierzchnie o oryginalnych właściwościach, nieosiągalnych przy stosowaniu innych metod. Struktura tworzącej się warstwy stopowanej jest zdeterminowana przez jednoczesne działanie sił napędowych o charakterze termodynamicznym, zarodkowanie i szybkość wzrostu poszczególnych faz. Warstwy stopowane wykazują cechy krystalizacji szybkiej (rys. 5.13).



Rys. 5.14. Charakterystyczne cechy struktury warstw stopowanych wykazujących krystalizację nierównowagową: a – warstwa W/Ni, stopowanie laserem CO₂, dendryt przesyconego roztworu niklu w wolframie (6.2 do 11.2% at. Ni) na tle łańcuchowych wydzieleni fazy międzymetalicznej WNi₂; b – warstwa Cu/Cr, stopowanie laserem impulsowym Nd:YAG (1064 nm), wydłużone dendryty przesyconego roztworu chromu w miedzi (do 17.2 % at. Cu) oraz sferyczne wydzielenia Cr; c – Warstwa Ag/SnO₂, stopowanie impulsowe laserem wielowiązkowym Nd:YAG (1064 nm), dendryty przesyconego roztworu Sn w Ag (12.3 % at.), wokół dendrytów faza tlenku SnO₂; d – warstwa Ag/Ni, laser quasi-cw Nd:YAG (1064 nm), (A) roztwór Ag (1% at.) w Ni z wydzieleniami bogatymi w Ag, (B) roztwór Ni (1% at.) w Ag z wydzieleniami o dużej zawartości Ni

Źródło: opracowanie własne, [39, 41, 17].

Badania autora potwierdziły, że stopowanie prowadzi także w wielu przypadkach do krystalizacji nierównowagowej (rys. 5.14). Roztwory przesycone mogą tworzyć się, gdy dodatek stopowy jest rozpuszczalny w stanie ciekłym, nie rozpuszcza się w podłożu w stanie stałym. Jest możliwe powstanie warstwy stopowej nawet wtedy, gdy metal podłoża oraz dodatek stopowy nie mieszają się w stanie ciekłym ani stałym (Ag-Ni, Ni-Au) [38]. W wielu warstwach przesylenie roztworów jest tak duże, że stwierdza się powstanie faz metastabilnych. Wytworzone warstwy zawierały m.in. nierównowagowe, przesycone roztwory Mo-Ni, W-Ni, Mo-Au, Ni-Au, Ag-Ni and Ni-Ag [17,39], fazy międzymetaliczne oraz rozdrobnione eutektyki. Występowanie i stopień przesylenia roztworów, pojawianie się konkretnych faz międzymetalicznych oraz faz metastabilnych,

zależy od rodzaju oddziaływania (wiązka ciągła lub impulsowa), parametrów procesu decydujących o szybkości chłodzenia, rodzaju układu fazowego podłoża – dodatek stopowy oraz koncentracji dodatku w warstwie. Strukturę wybranych cech warstw stopowanych wykazujących krystalizację nierównowagową przedstawia rys. 5.14.

Stopowanie laserowe, także w skali mikrometrowej (ze względu na grubość warstw <1 mm), stosuje się w praktyce jako znakomitą metodę wytwarzania powłok odpornych na zużycie, także pracujących w warunkach ekstremalnych, np. wysokich temperaturach [36, 37]. W ogromnej większości dotyczy to zatem materiałów konstrukcyjnych – stali konstrukcyjnych i narzędziowych, żeliwa, stopów aluminium i tytanu. W mikrotechnologiach na potrzeby elektroniki i elektrotechniki bardziej interesujące są wyniki laserowego stopowania metali dobrze przewodzących, stykowych lub elektrodowych. Ze względu na szeroki zakres zastosowań najwięcej badań przeprowadzono nad stopowaniem miedzi, dążąc do poprawienia twardości oraz wytrzymałości na zużycie cienne, przy jak najmniejszym obniżeniu konduktywności elektrycznej [30]. Badania nad stopowaniem miedzi związane były przede wszystkim z zastosowaniem na styki ślizgowe, podobnie jak platerowanie miedzi innymi metalami [31-34]. We wszystkich przypadkach uzyskano kilkudziesięcioprocentowy wzrost twardości, nieznaczne podwyższenie rezystancji stykowej. W celu podwyższenia odporności na zużycie w kontaktach elektrycznych stosowano także platerowanie laserowe.

Badania autora przeprowadzone przy wykorzystaniu różnych rodzajów laserów obejmowały stopowanie metali ważnych dla elektrotechniki: podłoża - Cu, Ag, Al, Mo, Ni; dodatek stopowy – Au, Cu, Cr, Ni, Sn, B, SnO₂. Warunki wytwarzania warstw stopowych zamieszczono w tab. 5.3.

Analiza właściwości warstw stopowanych została wcześniej przedstawiona w [17, 39]. W tym miejscu zacytowane zostaną tylko wyniki badań rezystywności zmodyfikowanych warstw wierzchnich, zestawione także w tab. 5.4. Warstwy stopowane mają we wszystkich przypadkach rezystywność większą niż metal podłoża [17]. Dobierając odpowiednio metal podłoża, dodatek stopowy oraz parametry procesu stopowania laserowego można otrzymać warstwy wierzchnie o rezystywności zawartej w szerokim zakresie od $2.8 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ (Cu-Cr) do $128 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ (W-Ni). Wartości względnych zmian rezystywności są pochodną dwu przyczyn: zastosowanej metody domieszkowania oraz układu metalurgicznego baza-domieszka. Najmniejszy wzrost wartości ρ dotyczy warstw o strukturze rozcieńczonych roztworów stałych, nanoszonych z próżniowych depozytów dodatku stopowego (Ni-Au, Mo-Au, Cu-Al, Mo-Ni). Duże względne przyrosty ρ wynikają z charakteru struktur, jakie tworzą się w wyniku domieszkowania laserowego [17, 39].

Tabela 5.3. Parametry procesów stopowania warstwy wierzchniej

Metal podłoża	Materiał stopowy	Metoda podawania dodatku stopowego	Rodzaj lasera	Parametry procesu
Ag	Ni	K	Nd:YAG cw	P = 300 W; 50 mm/min
Mo	Ni 120 μm	Pl	Nd:YAG cw	d ₀ = 1 mm; P = 400 W; 20 mm/min
W	Ni 90 μm	Pl	Nd:YAG cw	d ₀ = 1 mm; P = 550 W; 20 mm/min
Ag	Sn 80 μm	K	Nd:YAG cw	d ₀ = 0.8 mm; P = 500W; 30 mm/min
Ag	Sn	P	CO ₂ cw	4.3kW; 150; 100; 50 mm/min
Mo	Ni	Pl	CO ₂ cw	5.6 kW; 150 mm/min
W	Ni 120 μm	Pl	CO ₂ cw	5.6 kW; 50 mm/min
Ag	Sn	K	Nd:YAG quasi-cw	d ₀ = 2 mm; t _i = 1.4 ms; f = 70 Hz; P ₁ = 10%; P ₂ = 30% P _{max}
Ag	Ni	Pl	Nd:YAG quasi-cw	d ₀ = 2 mm; t _i = 1.4 ms; f = 70 Hz P ₁ = 10%; P ₂ = 30% P _{max}
W	Ni, 2 μm Ni, 45 μm	V _n V _t	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E _i = 5-9J; t _i = 4 ms;
Mo	Ni, 2 μm Ni, 60 μm	V _n V _t	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E _i = 5-8J; t _i = 4 ms;
Mo	Au, 60 μm	V _t	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E = 4.7-6.5 J; t _i = 4 ms;
Ag	Ni, 30 μm	F	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E _i = 3.5-6.5 J; t _i = 4 ms;
Ni	Au, 60 μm 100-300 μm	V _t F	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E _i = 5-7.5 J; t _i = 4 ms;
Ag	Sn, 45 μm Sn, 80 μm	F K	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E _i = 5-8 J; t _i = 4 ms;
Cu	Cr	K	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.8 mm; E _i = 7.8-8.8 J; t _i = 4 ms;
Cu	Al 0.15 mm	F	impulsowy Nd:YAG	d ₀ = 0.6 mm; E _i = 9.5-11.5 J; t _i = 4 ms;
Cu	Au, 4 μm Au, 150 μm 0,15-0,35 mm	V _n , K F	impulsowy Nd:YAG	E _i = 8.8-10.4 J; E _i = 8.8-12.5 J; d ₀ = 0.6 mm; t _i = 4 ms;

Pl – warstwa natryskiwana plazmowo; V_n – napyłana w próżni; V_t – roztopiana w próżni;
F – folia; K – warstwa koloidalna proszku; P – proszek podawany w procesie jednostopniowym;
Laser Nd:YAG cw (NEC) – Fraunhofer Institut für Laser Technik (Aachen) oraz ZMiE PŁ
Laser Nd:YAG quasi-cw – Fraunhofer Institut für Laser Technik (Aachen);
Laser CO₂ (TRUMPF) – Fraunhofer Institut für Laser Technik (Aachen); IPPT PAN Warszawa
Laser Nd:YAG impulsowy – ZMiE PŁ

Źródło: opracowanie własne.

Ze względu na znaczny stopień nieuporządkowania struktury silnie zaznaczony jest wpływ składnika rezystywności zależnego od rozpraszania elektronów na zaburzeniach w okresowości sieci. Metoda podawania domieszki może decydować o zwiększeniu rezystywności – podawanie proszku Sn spowodowało powstanie porowatości zwiększającej wartość rezystywności w warstwach Ag-Sn.

Tabela 5.4. Zmiany rezystywności warstw stopowanych

Podłoże -dodatek stopowy	Rezystywność metal podłoża (293 K) $\times 10^{-8} \Omega m$	Rezystywność warstwy stopowanej $\times 10^{-8} \Omega m$	Najmniejsza względna zmiana rezystywności	Największa względna zmiana rezystywności
Ag-Ni	1,64	6-14	1,59	8,53
Ni-Au	7,4	10-37	1,35	5
Cu-Cr	1,72	2,8-12	1,63	6,97
Mo-Au	5,17	7,5-31	1,45	5,98
Ag-Sn	1,64	6,5-55	2,4	33,5
Ag-SnO ₂	1,64	48-57	29,2	34,8
Cu-Al	1,72	6,5-14	3,78	8,14
W-Ni	5,5	115-128	20,9	23,3
Mo-Ni	5,17	8,5-89	1,93	17,2
Cu-Au	1,72	2,3-12,6	1,33	7,33

Źródło: opracowanie własne.

Zastosowanie dodatku stopowego w formie pokrycia plazmowego stwarza możliwość wprowadzania tlenu w obszar domieszkowania (W-Ni, Mo-Ni, Ag-Ni). Ewentualna obecność tlenków w warstwie domieszkowanej jest zawsze czynnikiem zwiększającym rezystywność, chociaż może być pożądana. Przykład warstw Mo-Ni oraz Ag-Sn-SnO₂ wskazuje na możliwość wprowadzania do warstwy faz niemetalicznych, co zawsze zwiększa rezystywność, ale może zapewnić warstwie inne pożądane cechy (np.: materiał stykowy AgSnO₂). Wprowadzanie tlenków w sposób zamierzony dotyczyło warstw Ag-Sn-SnO₂ wytworzonych przy wykorzystaniu wieloimpulsowego oddziaływania lasera Nd:YAG quasi-cw. Domieszkowanie wolframu oraz srebra również przy zastosowaniu dodatku stopowego w formie pokrycia plazmowego nie spowodowało trwałej obecności tlenu w warstwie, ze względu na lotność tlenków wolframu, lub nietworzenie się tlenków jak w przypadku srebra.

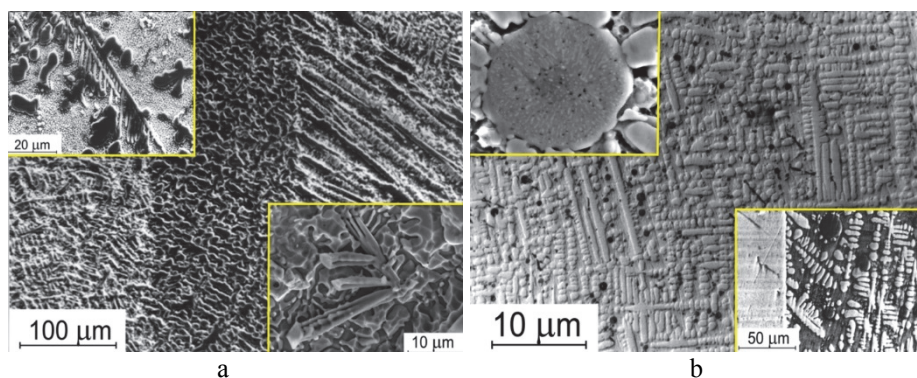
Sterując parametrami procesu stopowania, można utworzyć warstwę z niewielkim przetopieniem podłoża, czyli warstwę platerowaną. Ten rodzaj stopowania zyskuje ostatnio większe znaczenie. Poprawiano w ten sposób zużycie materiałów przeznaczonych na ślizgowe kontakty elektryczne oraz elektrody do zgrzewania rezystancyjnego [33-34]. W procesie platerowania laserowego

otrzymano także zewnętrzne warstwy tlenkowe, np. na aluminium lub jego stopach. Wiązka laserowa oddziałuje na wstępnie naniesioną mieszaninę proszku (CuO lub Cr_2O_3) wywołując silnie egzotermiczną (termitową) reakcję redukcji tlenku przez bardzo reaktywne Al [35]. Warstwa platerowana zawiera stabilną fazę $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz metastabilną fazę $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zapewniającą bardzo dobre związanie z podłożem.

5.1.5. Wybrane zastosowania warstw stopowanych

Odpowiedni wybór pary metal podłoża – dodatek stopowy oraz określenie warunków procesu dają szerokie możliwości zmiany właściwości warstwy. Dotyczy to szczególnie zwiększenia twardości, wytrzymałości na zużycie, odporności korozyjnej, a także konduktywności elektrycznej. W obszarze elektroniki i elektrotechniki technikę stopowania wykorzystano do modyfikacji właściwości materiałów stykowych. Stopowane niklem warstwy srebra wykazały poprawę odporności na erozyjne działanie łuku elektrycznego w porównaniu do styków ze srebra [41].

Badania odporności na erozję łukową przeprowadzono również dla styków z Mo, których warstwę wierzchnią stopowano niklem, stosując lasery o działaniu ciągłym: Nd:YAG oraz CO_2 [41]. Niektóre cechy struktury takich warstw, wykazujących krystalizację nierównowagową, pokazano m.in. na rys. 5.15.



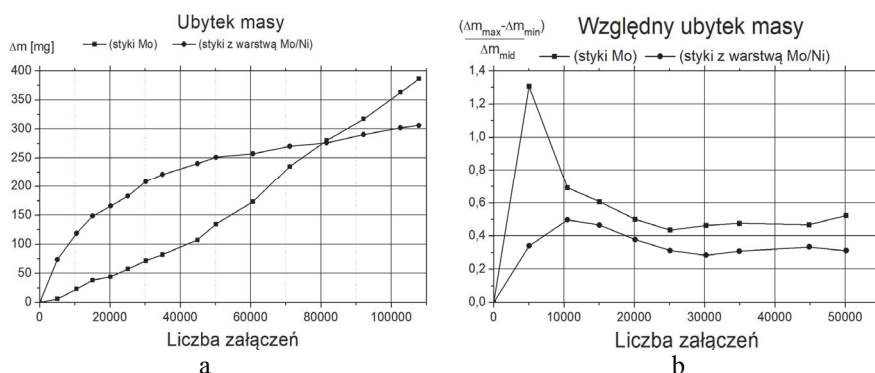
Rys. 5.15. Charakterystyka struktury warstw wierzchnich Mo/Ni stopowanych ciągłą wiązką lasera Nd:YAG (a) oraz lasera CO_2 (b): A – dendryty tlenku MoO_3 ; D – tlenki molibdenu w wydzieleniach sferycznych, B – dendryty przesyconego roztworu ϵ ; C – eutektyka Mo-Ni

Źródło: opracowanie własne, [40], za zgodą Elsevier.

Dodatek stopowy (Ni) nanoszony był wstępnie poprzez plazmowe natryskiwanie w powietrzu i zawierał tlenki niklu (rys. 5.4). Procesy stopowania przeprowadzono w atmosferze ochronnej argonu, jednakże badania struktury oraz mikroanaliza rentgenowska wykazały istnienie w warstwach Mo/Ni tlenków molibdenu w formie dendrytów oraz sferycznych wydzieli. Tlenki niklu obecne w naniesionej wstępnie warstwie plazmowej rozkładały się w wyniku oddziaływania wiązki

laserowej, a uwolniony tlen reagował z molibdenem. Obecność tlenków miała znaczny wpływ na dużą wartość rezystywności warstw Mo/Ni (tab. 5.4).

W badaniach odporności na łuk elektryczny testowano styki z warstwą stopową Mo/Ni oraz styki Mo. Styki z warstwą stopową przejawiają stabilizację ubytku masy, zwłaszcza podczas długiego cyklu łączeń. Wysoka temperatura generowana na powierzchni styku przez stopę łuku zdecydowanie powoduje rozkład nierównowagowych faz i tworzenie ciekłego roztworu niklu w molibdenie, co jest związane z absorpcją energii i przyczynia się do zmniejszenia skutków erozji. Tlenek MoO_2 rozkłada się w temperaturze powyżej 850°C , a energia rozkładu wynosi aż 131 kcal/mol. Tak więc, obecność fazy tlenku ma korzystny wpływ na zmniejszenie erozji. Większe początkowe straty materiału (rys. 5.16a) mogą być spowodowane przez wysoką zawartość tlenków w warstwie powierzchniowej i zwiększenie rezystancji styku. Ponadto rozdrobiona struktura warstwy stopowej sprzyja łatwiejszej migracji stopy łuku i zapobiega tworzeniu się głębokich kraterów na powierzchni.



Rys. 5.16. Właściwości łączeniowe styków z warstwą stopową Mo/Ni w porównaniu do styków Mo: a – bezwzględny ubytek masy; b – względny ubytek masy

Źródło: opracowanie własne, [40], za zgodą Elsevier.

5.2. Wytwarzanie zmodyfikowanych materiałów w skali 2D oraz 3D

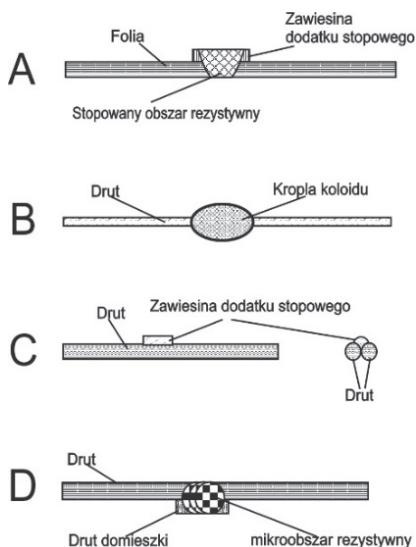
Obszar zmodyfikowany 3D tworzy się, gdy w wyniku jednokrotnego oddziaływania wiązki laserowej następuje zmiana składu, struktury i właściwości w objętości porównywalnej do objętości obszaru przetopionego lub stopowanego. Do takich procesów inżynierii materiałowej wykorzystujących lasery należą: 1) stopowanie 3D; 2) stereolitografia laserowa; 3) laserowe selektywne spiekanie.

Wytwarzanie zmodyfikowanego materiału w skali 2D to przede wszystkim laserowe osadzanie warstw. Ta technologia powierzchniowa omawiana jest razem z wymienionymi procesami 3D z uwagi na zbieżność polegającą na dwu przesłankach:

- w laserowym osadzaniu warstw zachodzi wytwarzanie lub w ścisłym znaczeniu synteza materiału o nowych właściwościach, a nawet składzie;
- wytworzony nowy materiał ma jeden wymiar (grubość) należący zdecydowanie do skali mikro.

5.2.1. Stopowanie 3D w mikroskali

Stopowanie 3D, czyli wytwarzanie obszarów stopowych w mikroobjętości to oryginalna idea autora. W jednym procesie skojarzone zostały doświadczenia w zakresie laserowej modyfikacji konduktywności elektrycznej warstwy wierzchniej oraz możliwości kształtowania geometrii obszaru w laserowych procesach z przetopieniem (por. p. 1.2.4 – Geometria obszaru przetopionego). Zasadniczym celem było wytworzenie mikroobszaru o dużej rezystywności, większej wielokrotnie od rezystywności materiału bazowego. Sytuacja taka występuje zresztą realnie, np.: w miejscu połączenia przewodu (ścieżki) doprowadzającego prąd z rezystorem o wielokrotnie większej rezystywności. W niektórych przypadkach pożądana jest znaczna lokalna zmiana rezystancji, np.: w elemencie topikowym bezpiecznika.



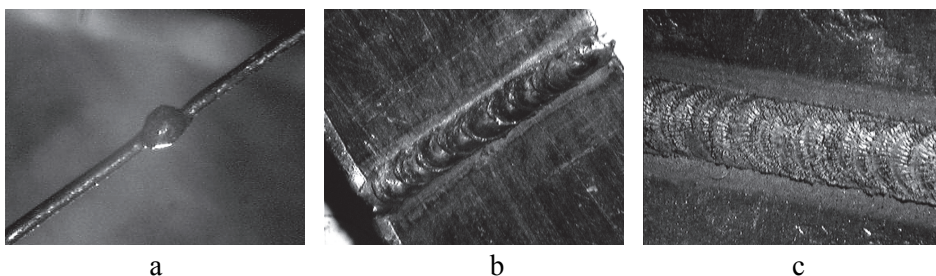
Rys. 5.17. Warianty procesu wytwarzania mikroobszarów rezystywnych na cienkich drutach i foliach

Źródło: opracowanie własne.

Autor opracował technologię wytwarzania mikroobszarów rezystywnych (mikroobszarów stopowych 3D) na cienkich drutach i foliach metalicznych z wykorzystaniem impulsowej i ciągłej wiązki lasera Nd:YAG (1064 nm). Dla uzyskania takich obszarów wykorzystano impulsową wiązkę promieniowania, pozwalającą w procesie domieszkowania laserowego wytworzyć stop w mikroobszarze o objętości 0,01-1 mm³, w przypadku cienkich drutów i folii obejmującym cały przekrój elementu poddanego obróbce [41].

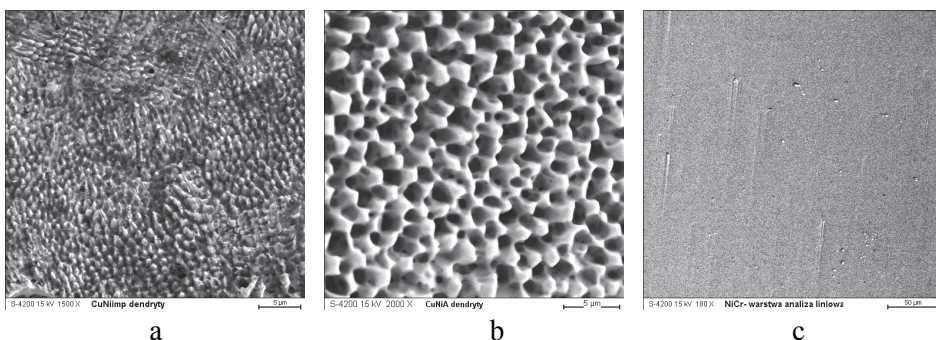
Realizacja takiego zadania wymagała opracowania nowych sposobów podawania dodatku stopowego, wzajemnej konfiguracji elementów materiału bazowego i stopowego, których warianty pokazano na rys. 5.17.

Na uwagę zasługuje bardzo mała objętość mikroobszarów. Dla typowych grubości folii rzędu 100-200 μm stosowanych w wytwarzaniu mikroobszarów stopowych i wymiarach liniowych mikroobszarów (wzdłuż paska folii) rzędu 0,5 mm, objętość obszaru stopowego dla folii o szerokości 5mm wynosi 0,25 mm^3 . Dla mikroobszarów wytwarzanych np.: na drutach o średnicy 0,2 mm objętość ta jest rzędu 0.016 mm^3 . Warunkiem uzyskania pożądanego wzrostu rezystywności była jednorodność strukturalna mikroobszaru. Taki warunek spełniono dla wielu konfiguracji metal bazowy – dodatek stopowy [42].



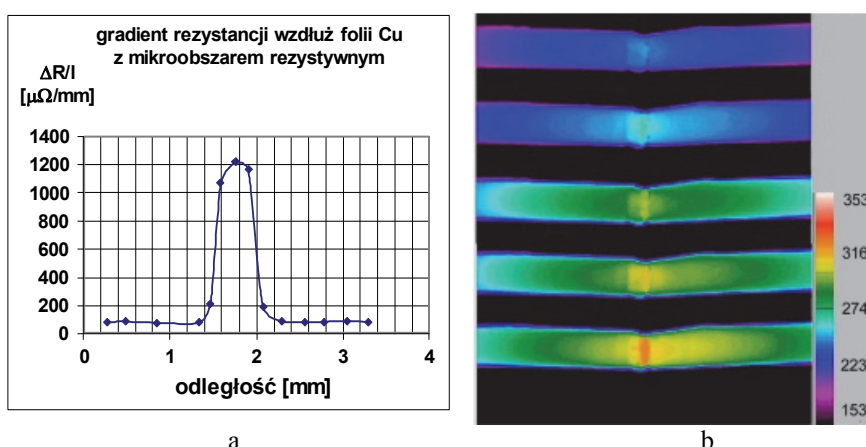
Rys. 5.18. Stopowe mikroobszary rezystywne Cu/Ni: a) na drucie Cu (średnica 0,2 mm), laser impulsowy $t_i = 4$ ms, $E_i = 2,4$ J; b) na folii Cu (grubość 0,18 mm, szer. 4 mm), laser impulsowy, $t_i = 4$ ms, $E_i = 3,8$ J; c) na folii Cu (grubość 0,2 mm), laser cw, moc regulowana adaptacyjnie od 400 W do 360 W, średnica wiązki $d_o = 0,4$ mm, prędkość skanowania $v_s = 150$ mm/min
Źródło: opracowanie własne.

Strukturę mikroobszaru Cu/Ni (metal bazowy Cu – dodatek stopowy Ni) pokazano na rys. 5.19a,b.



Rys. 5.19. Jednorodna struktura mikroobszarów rezystywnych: a) mikroobszar Cu/Ni wytworzony laserem Nd:YAG, wiązka impulsowa, $t_i = 4$ ms; b) mikroobszar Cu/Ni wytworzony laserem Nd:YAG, ciągła wiązka laserowa; c) mikroobszar Ni/Cr wytworzony laserem Nd:YAG, wiązka impulsowa
Źródło: opracowanie własne.

Warunki procesu stopowania dla otrzymania małych i jednorodnych obszarów domieszkowanych określano na drodze obliczeń teoretycznych, stosując modele pól temperaturowych opracowane dla pewnych przypadków oddziaływania wiązki laserowej. Dla konfiguracji A (cienka warstwa domieszki naniesiona na metal bazowy, rys. 5.17) adekwatny jest model nagrzewania układu dwuwarstwowego, w przypadku wariantu C i D wykorzystano model opracowany dla laserowego spawania drutów [17]. Skuteczność stopowania mikroobszarów oceniano na podstawie pomiarów właściwości elektrycznych, w szczególności poprzez wyznaczenie gradientu rezystancji elementów zawierających mikroobszary rezystywne. Ekstremalne wartości rezystywności mikroobszarów uzyskano dla układów Cu/Ni – 46 $\mu\Omega\text{cm}$ oraz Ni/Cr – 92 $\mu\Omega\text{cm}$. Pomiary gradientu rezystancji potwierdzone zostały poprzez obserwacje termograficzne procesu nagrzewania prądem elementów przewodzących zawierających mikroobszar rezystywny (rys. 5.20).



Rys. 5.20. Właściwości elementów przewodzących zawierających mikroobszary rezystywne: a) zmierzona zmiana rezystancji wzdłuż elementu z mikroobszarem; b) obraz termograficzny nagrzewania elementu Al z mikroobszarem Al/Ni po czasie 3,8; 5,0; 8,8; 16; 20 sekund po załączeniu prądu 1 A

Źródło: opracowanie własne, [40].

Pozytywne wyniki technologii wytwarzania stopowych mikroobszarów rezystywnych wykorzystano do kształtowania charakterystyk topików bezpiecznikowych [44].

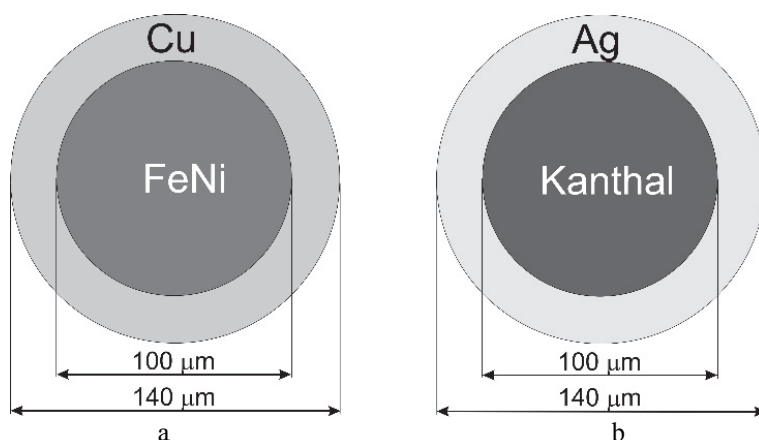
Opracowano 3 warianty technologiczne:

A – laserowe wycinanie przewężeń w topikach paskowych (omówiony w rozdz. 4.1.9);

B – laserowe wytwarzanie mikroobszaru rezystywnego na cienkich drutach;

C – laserowe wytwarzanie mikroobszaru rezystywnego w topikach paskowych z przewężeniami.

Mikroobszary rezystywne wg wariantu B wytworzono na cienkich drutach dwuwarstwowych (rys. 5.21) [40].



Rys. 5.21. Budowa dwuwarstwowych drutów zastosowanych do wytwarzania mikroobszarów rezystywnych: a) drut Fe/Ni z płaszczem Cu; b) drut z kanthalu z płaszczem Ag

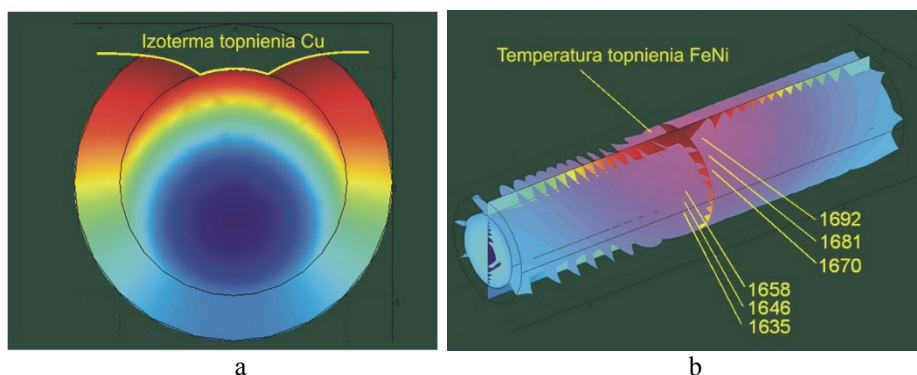
Źródło: opracowanie własne.

Drut z rysunku 5.21a (topik typu A1) ma rdzeń z materiału oporowego FeNi o konduktywności około 4,8 MS/m. Zewnętrzna warstwa z miedzi o konduktywności 58 MS/m decyduje o uśrednionej konduktywności drutu. Drut z rysunku 5.21b (topik typu A2) ma rdzeń ze stopu oporowego typu Kanthal. Również w tym przypadku zewnętrzna warstwa Ag decyduje o wysokiej uśrednionej konduktywności.

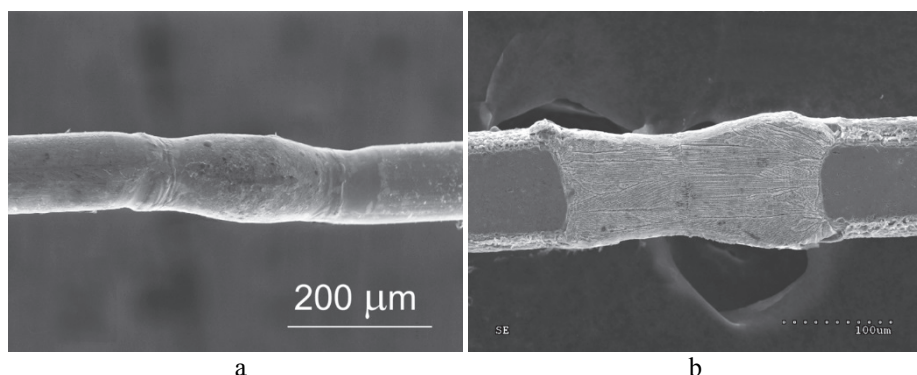
Laserowa technologia wytwarzania mikroobszarów rezystywnych w przypadku obu rodzajów drutów była odmienna. W przypadku drutu FeNi/Cu wykorzystano opisaną powyżej autorską metodę laserowego wytwarzania mikroobszarów rezystywnych poprzez stopowanie 3D.

Precyzyjne przetopienie drutu pojedynczym impulsem laserowym powodowało powstawanie stopu o bardzo dużej rezystywności, przewyższającej ponad sześciokrotnie uśrednioną rezystywność drutu dwuwarstwowego. Optymalna wartość powierzchniowej gęstości mocy dla impulsu o czasie trwania 4 ms została ustalona na podstawie modelowania procesu w środowisku COMSOL i skorygowana doświadczalnie. Pokazane na rys. 5.22 obrazy pola temperaturowego wskazują, że przy gęstości mocy $1,8 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ izoterma topnienia miedzi dociera do rdzenia FeNi po czasie 2,16 ms (rys. 5.22a), a topnienie rdzenia zaczyna się po czasie 2,98 ms (rys. 5.22b). W czasie 4 ms obie warstwy ulegają stopieniu i powstaje mikroobszar stopowy.

Mikroobszar rezystywny na drucie FeNi/Cu oraz jego przekrój pokazano na rys. 5.23. Duży wzrost rezystywności był m.in. efektem bardzo dobrej jednorodności strukturalnej obszaru, co pokazuje rysunek 5.23b. Strukturę tworzą jednoosiowe dendryty stopu o składzie określonym przez mikroanalizę rentgenowską jako 40,5% Ni, 19,8% Cu oraz 39,7% Fe.



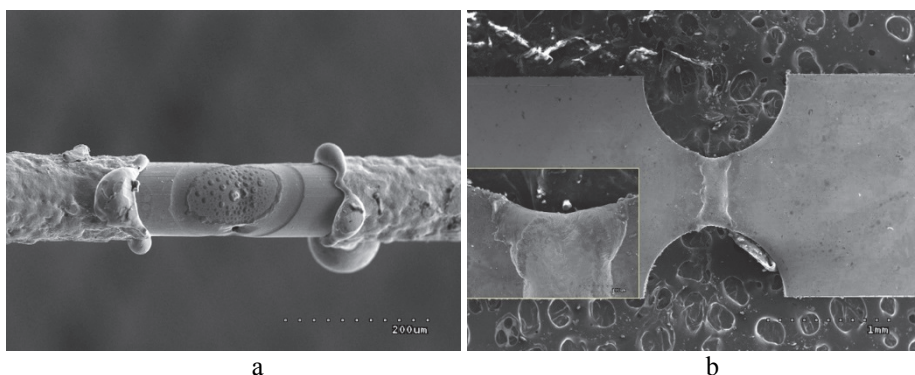
Rys. 5.22. Ewolucja pola temperaturowego w procesie stopowania drutu FeNi/Cu: a) chwila przetopienia warstwy Cu, 2,16 ms; b) początek topienia powierzchni rdzenia, 2,98 ms
Źródło: opracowanie własne, [40].



Rys. 5.23. Stopowy obszar mikrorezystywny na drucie FeNi/Cu: a) obraz mikroskopowy (SEM) mikroobszaru; b) przekrój metalograficzny mikroobszaru
Źródło: opracowanie własne.

W przypadku topików typu A2 (drut kanthal/Ag) zastosowano laserowe usuwanie zewnętrznej warstwy Ag, bez naruszenia rdzenia z kanthalu i bez stopowania. Ten przypadek omawiany jest jednakże łącznie z topikami typu A1, ze względu na podobieństwo materiałów wyjściowych (drut płaszczowy) i końcowy efekt. Określenie warunków dla procesu wytwarzania przewężeń na dwuwarstwowym drucie kanthal/Ag obejmowało badania doświadczalne, prowadzące do zwiększenia absorpcji powłoki Ag, umożliwiającą skuteczne topienie srebra. Dobrano rodzaj absorbentu oraz sposób jego nanoszenia, a dzięki precyzyjnej regulacji gęstości mocy powierzchniowej możliwe było stopienie pokrycia Ag bez stopienia rdzenia drutu (rys. 5.21). Również w tym przypadku optymalne warunki procesu określono na podstawie modelowania. Usunięcie warstwy srebra (jednakże z pokryciem absorberem) wymagało nieco mniejszej wartości powierzchniowej gęstości mocy, która wynosiła $1,4-1,6 \times 10^8 \text{ W/m}^2$. Obszar rezystywny wytworzony na drucie kanthal/Ag pokazano na rys. 5.24a.

Topiki typu B z mikroobszarem rezystywnym wykonano z taśmy miedzianej o grubości 0,09 mm, z 3 przewężeniami utworzonymi przez boczne wycięcia o kształcie półkoli. W przewężenia te, poprzecznie do osi symetrii podłużnej topika laserowo wtopiono drut z konstantanu o średnicy 0,1 mm (rys. 5.24b). Laserowo stopowana rezystywna ścieżka nie powinna powodować dalszego przewężenia przekroju, dlatego opracowano specjalną technikę domieszkowania na krawędzi miedzianego topika, polegającą na laserowym ucinaniu drutu konstantanowego w kontrolowanej odległości od krawędzi. Takiemu ucięciu towarzyszy tworzenie się mikrokulki, która podczas formowania zbliża się do krawędzi paska folii Cu i tworzy dogodne warunki do zapoczątkowania domieszkowania od samej krawędzi, bez dalszego jej podcinania.



Rys. 5.24. Obrazy mikroskopowe mikroobszarów rezystywnych: a) przewężenie wytworzone w wyniku usunięcia warstwy Ag z drutu dwuwarstwowego kanthal/Ag, topik typu A2; b) mikroobszar stopowy w przewężeniu taśmy Cu, topik typu B

Źródło: opracowanie własne, [40].

Topiki typu A1, A2 oraz B poddano badaniom właściwości łączeniowych. Wkładki z topikami A1 wykazywały porównywalne wartości całek Joule’a przedłukowych i wyłączenia w stosunku do wkładek z topikami bez miejsc rezystywnych. Topiki A1 odznaczały się skróconym czasem wyłączenia prądem probierczym górnym. Wytworzenie miejsc rezystywnych na topikach A2 spowodowało 4-krotne zmniejszenie prądu znamionowego wkładek, przy zwiększonych jednocześnie stratach mocy. Wyniki wyłączenia prądów zwarciovych wskazały na istotne zmniejszenie całek Joule’a przedłukowych wkładek z topikami A2, ale zwiększenie całki Joule’a wyłączenia prądu 1090 A w porównaniu do modeli z topikami bez przewężeń. Uzyskano zmniejszenie wartości napięć zapłonowych i znaczne zmniejszenie całek *Joule’a* przedłukowych, a więc szybsze działanie wkładek topikowych w przypadku wystąpienia prądów przetężeniowych.

Wykonanie miejsca rezystywnego w przewężeniach topików typu B spowodowało ponad 4-krotne skrócenie czasu przedłukowego przy prądzie probierczym górnym. Wyniki wyłączenia prądów zwarciovych wskazały na istotne zmniejszenie całek Joule’a przedłukowych modeli wkładek z topikami typu B. Przy wyłączeniu prądu I_1 całki Joule’a przedłukowe były o 34% mniejsze, a przy wyłączeniu prądu

I_2 aż o 42% mniejsze. W konsekwencji mniejsze były również całki Joule’a wyłączenia. Poprzez zastosowanie stopowania rezystywnego w przewężeniach taśmy Cu uzyskano dodatkowe zmniejszenie o ok. 40% parametru konstrukcyjnego S_z^2K w przewężeniach topików. Technologia ta może znaleźć zastosowanie jako uzupełniająca przy wykonywaniu topików na małe prądy znamionowe, gdy z powodu zbyt małej wytrzymałości mechanicznej przewężenia nie można uzyskać odpowiednio dużego stopnia przewężenia topika.

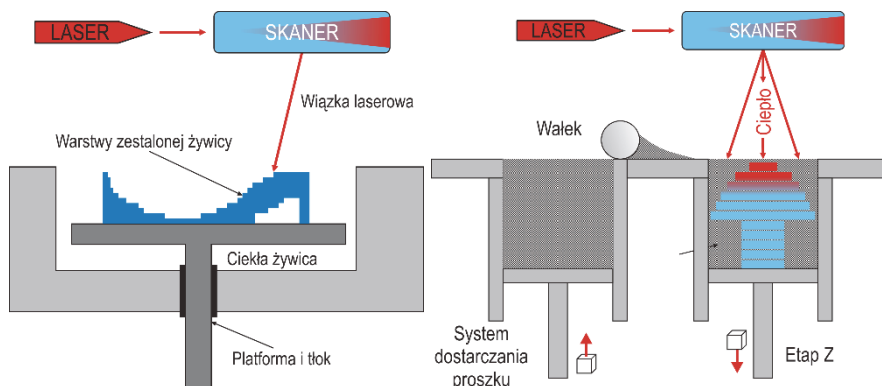
5.2.2. Laserowa stereolitografia i laserowe selektywne spiekanie

Laserowa stereolitografia i laserowe selektywne spiekanie to dwa procesy zaliczane obecnie do grupy druku 3D oraz metod szybkiego prototypowania (*rapid prototyping*). Na rys. 5.25 przedstawiono schematycznie ideę tych procesów. Obie metody należą do obróbki przyrostowej (*additive manufacturing*). W tych procesach powstaje nowy materiał, któremu nadawana jest jednocześnie zaprojektowana forma geometryczna.

Stereolitografia laserowa (rys. 5.25a) jest praprzodkiem wszystkich aktualnie znanych metod druku trójwymiarowego. Jej powstanie zawdzięczamy idei zaproponowanej przez Kodamę [48], chociaż w tych pracach jako źródło UV nie stosowano jeszcze laserów, a lampę rtęciową lub ksenonową. Stereolitografia polega na sekwencyjnym oddziaływaniu wiązki laserowej na ciekłą warstwę żywicy polimerowej, która pod wpływem naświetlania ulega polimeryzacji i utwardzeniu. Kolejnym krokiem jest zagłębienie się platformy, by nad utwardzoną warstwą powstała cienka warstwa ciekłego polimeru, która znów jest utwardzana przez wiązkę laserową po sterowanej komputerowo trajektorii. Geometria trójwymiarowego modelu obiektu, który ma powstać, jest wstępnie podzielona na cienkie warstwy, odpowiadające kolejnym sekwencjom laserowego utwardzania. W ciągu 30 lat rozwoju zrealizowano wiele prac ukierunkowanych na zwiększenie rozdzielczości procesu. Badania i obliczenia teoretyczne dowiodły, że o precyzji i wymiarach w większym stopniu decyduje objętość materiału ulegająca polimeryzacji, która zależy od ilości pochłoniętego promieniowania w jednostce czasu. Zbyt ostre ogniskowanie wiązki laserowej może wręcz utrudniać uzyskiwanie większej precyzji [49]. Stosując te zalecenia i wykorzystując laser He-Cd cw ($\lambda = 325$ nm, moc 10 mW) uzyskano rozdzielczość odwzorowania na poziomie 8 μm . Rozwój stereolitografii obejmował również opracowanie nowych ciekłych fotopolimerów zawierających niereaktywne absorbery w celu ograniczenia przenikania światła w głąb ośrodka. W skład nowych materiałów wchodzi także inhibitory polimeryzacji, które umożliwiają kontrolowanie zasięg polimeryzacji i modyfikację reaktywności żywicy [50]. Konieczny dla zastosowań przemysłowych wzrost wydajności stał się możliwy dzięki rezygnacji z wektorowego sterowania obrazem danej warstwy. W stereolitografii projekcyjnej (nazywanej także zintegrowaną) obraz pociętego na warstwy projektu zamieniany jest na mapę bitową. Jednocześnie cały obraz wyświetlany jest na specjalnym transparentnym ekranie LCD czułym w zakresie UV i za pomocą zwierciadła kierowany jest na fotopolimer. Jeszcze nowsze rozwiązania wykorzystują do generacji obrazu przestrzenne

modulatory światła. Precyzyjne elementy o wymiarach poniżej 100 nm można wytworzyć wykorzystując absorbcję dwufotonową [51].

Selektywne spiekanie (stopienie) laserowe odróżnia od stereolitografii forma materiału. Jest nim najczęściej proszek metaliczny, polimerowy, szklany, ceramiczny, a niekiedy o składzie kompozytowym [52]. Proszek podawany z zasobnika rozprzodowany jest do cienkiej, równomiernej warstwy i przetapiany (spiekany) wiązką laserową. Platforma następnie opuszcza się, a etap pierwszy jest powtarzany.



Rys. 5.25. Laserowe metody szybkiego prototypowania:
a) stereolitografia laserowa; b) laserowe selektywne spiekanie
Źródło: opracowanie własne, [53].

Metodę opracowano w Fraunhofer Institut für Lasertechnik, Aachen i opatentowano w 1995 r. [53]. (*Autor miał satysfakcję asystować w pracach badawczych w zespole dr K. Wissenbacha jesienią 1993 r.*) Metoda ta nie jest zbyt oszczędna, bo zużywa się duże ilości proszku, które pokrywają fragmenty powierzchni nie poddawane spiekaniu, jednakże sposób podawania materiału jest względnie prosty. Rozwój metody selektywnego spiekania doprowadził do jej modyfikacji i powstania metody o nazwie „Laserowe formowanie z proszku” o zastrzeżonej w j. angielskim nazwie (*laser engineered net shaping*). W tym rozwiązaniu proszek podawany jest w obszar zogniskowanej wiązki przez dyszę współosiową z optyką systemu laserowego. Opracowanie konstrukcji głowicy z dyszą było trudne i wiele rozwiązań zostało opatentowanych.

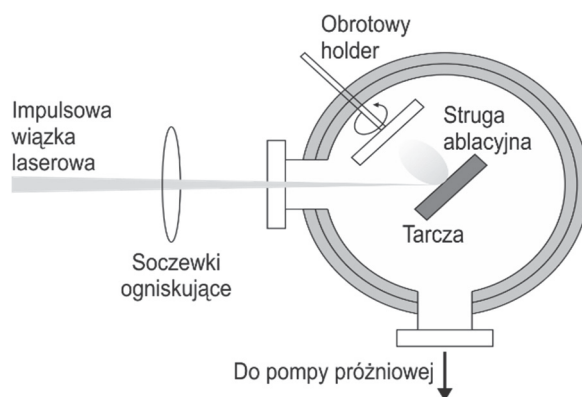
5.2.3. Laserowe osadzanie warstw

Osadzanie laserem impulsowym (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) to jeden z najważniejszych procesów wykorzystujących ablacyjne oddziaływanie wiązki laserowej na materiały. Zakres problemów naukowych i technologicznych związanych z tą technologią jest tak duży, że tworzą odrębny obszar badawczy. Zagadnieniom tym poświęcone są cykliczne międzynarodowe konferencje, opublikowane artykuły i wydane monografie [54-58]. Poniżej przedstawiony jest skrótowo przegląd zagadnień związanych z osadzaniem laserowym warstw na

potrzeby elektroniki. Można bez wątpliwości stwierdzić, że współczesna elektronika, lub raczej mikroelektronika, opiera się na strukturach warstwowych. Do wytwarzania tych warstw, także w skali przemysłowej, wykorzystywana jest również metoda PLD. Rozwój technologii PLD rozpoczął się wraz z odkryciem zjawiska nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w 2 połowie lat osiemdziesiątych XX w. Tylko laserowe osadzanie impulsowe okazało się wygodną techniką do wzrostu warstw złożonych z wieloskładnikowych tlenków, jakimi są nadprzewodniki wysokotemperaturowe. Podobną rolę odegrała technologia PLD w osadzaniu warstw wykazujących efekt gigantycznego magnetooporu oraz warstw ferroelektryków. Aktualnie wykorzystując metodę PLD wytwarza się na potrzeby elektroniki następujące rodzaje cienkich warstw:

- półprzewodników – SiC, ZnSe, ZnTe, ZnS, GaN, Si, CdTe, GaAs, CdS, $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$, HgCdTe, $\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}$;
- transparentnych tlenków przewodzących – ITO, ZnO, AZO;
- materiałów nadprzewodnikowych – $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, YBaCuO, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$;
- dielektryków – AlN, TiN, InN;
- ferroelektryków – $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (KTN), LiNbO₃, BiFeO₃, BaTiO₃, $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$, Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO);
- piezoelektryków – $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PZT);
- polimerów – PTFE;
- nanorurek węglowych i materiałów diamentopodobnych;
- materiałów do ogniw cienkowarstwowych – LiFePO₄, LiCoO₂, Na₂Ti₆O₁₃ (NTO), LiMn₂O₄, Li₃PO₄, LiBO₂, Li₂SiO₃, Li₂CO₃, Li₂SO₄, Li₂ZrO₃, Li₂WO₄;
- materiałów luminescencyjnych;
- materiałów do wytwarzania pamięci optycznych;
- warstw metalicznych.

Schemat układu do laserowego osadzania warstw przedstawiono na rys. 5.26.



Rys. 5.26. Schemat układu do procesu PLD
Źródło: opracowanie własne.

Pomimo wszechstronności metody i wielu zastosowań dokładny opis procesów fizykochemicznych nie został opracowany. Powszechnie przyjmuje się następującą sekwencję zdarzeń:

- I. Oddziaływanie wiązki laserowej – absorpcja – lokalne gwałtowne nagrzewanie powierzchni – odparowanie.
- II. Rozwijanie się strugi ablacyjnej wskutek dwu mechanizmów:
 1. zderzenia cząstek wewnątrz obłoku,
 2. oddziaływania obłok – promieniowanie laserowe.
- III. Zderzenie strugi ablacyjnej i podłoża, które jest początkiem właściwej fazy osadzania; materiał наносzony zagnieżdża się na nim lub jest odbijany z powrotem do fazy gazowej, albo indukuje modyfikację powierzchni (poprzez nanoszenie, sub- implantacja).

Przebieg procesu ablacyjnego w procesie PLD zależy od wielu czynników:

- wzajemne oddziaływanie laser – target silnie zależy od rodzaju materiału, stanu powierzchni targetu i parametrów wiązki laserowej (długość fali, gęstość mocy, fluencja, czas trwania impulsu).
- późniejsze oddziaływanie laser – struga ablacyjna również zależy od właściwości promieniowania laserowego.
- rozwój i propagacja obłoku są silnie zależne od zderzeń, a to zdeterminowane jest przez jakość próżni i ew. obecność gazu roboczego (ciśnienie parcyjne).

Skład warstwy i szybkość nanoszenia decydują o szczegółowych właściwościach naniesionej warstwy. Narastanie warstwy to złożony proces, rozważany na podstawie różnych teorii zarodkowania i wzrostu [56]. W przypadku osadzania warstw metalicznych specyfika procesu PLD polega na szczególnej ich strukturze, dalekiej do równowagowej [59].

W laserowym osadzaniu impulsowym pożądanym jest takie tempo ablacji, by proces nie trwał bardzo długo. Takie warunki zapewnia zastosowanie laserów ekscymerowych, generujących w zakresie UV impulsy o czasie trwania kilkunastu nanosekund. Gęstość energii wymagana do procesu PLD ustalana jest na poziomie do 2 J/cm^2 , w przypadku zwiększonych wymagań względem szybkości może być większa od $3\div 5 \text{ J/cm}^2$. Podobne efekty uzyskuje się stosując lasery Nd:YAG na 3 harmonicznej ($\lambda = 355 \text{ nm}$). W strudze plazmy występuje nierównomierny (kątowy) rozkład gęstości mocy, co skutkuje nierównomierną grubością warstwy. Problem ten rozwiązuje się poprzez skanowanie wiązki po powierzchni tarczy.

Zalety procesu PLD to przede wszystkim:

- duża szybkość osadzania, większa 10^5 razy od prędkości uzyskiwanej w metodzie sputtering lub naparowywaniu próżniowym;
- możliwość osadzania związków i stopów z zachowaniem stechiometrii;
- uzyskiwanie warstw nanokrystalicznych o jednorodnej strukturze.

Do niedoskonałości metody PLD można zaliczyć:

- niepożądane w niektórych przypadkach nadmierne naprężenia w warstwie;
- trudności w osadzaniu warstw na powierzchni 3D;

- obecność większych cząstek w warstwie, chociaż w konkretnych przypadkach opracowano sposoby zapobiegania temu zjawisku.

Rozwój techniki laserowej, w szczególności laserów generujących impulsy pikosekundowe oraz femtosekundowe, spowodował ich zastosowanie w procesach PLD. Kolejne publikowane wyniki badań w tym zakresie pogłębiają wiedzę dotyczącą zachodzących zjawisk oraz różnic odnośnie do struktury i właściwości otrzymanych warstw w porównaniu do warstw otrzymanych impulsami nanosekundowymi. Okazuje się, że gęstość energii wymagana do nanoszenia warstwy impulsami femtosekundowymi jest podobna i wynosi kilka J/cm^2 [60, 61]. Uwzględniając wartość energii impulsów generowanych przez lasery ekscymery (nawet do 1 J) przy częstotliwości powtarzania $10\div 100$ Hz, w porównaniu z energią impulsów laserów femtosekundowych rzędu kilkudziesięciu μJ , do nanoszenia warstw na powierzchnię większą niż wymagana w badaniach naukowych, stosowane będą lasery ekscymery.

Literatura

- [1] Bloomstein T.M., Horn M.W., Rothschild M., Kunz R.R., Palmacci S.T., Goodman R.B.: *Lithography with 157 nm lasers*, Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Vol. 15, 6, 1997, pp. 2112-2116.
- [2] Mizoguchi H., Nakarai H., Abe T., Ohta T., Nowak K.M., Kawasuji Y., Tanaka H., Watanabe Y., Hori T., Kodama T., Shiraishi Y., Yanagida T., Yamada T., Yamazaki T., Okazaki S., Saitou T.: *LPP-EUV light source development for high volume manufacturing lithography*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Vol. 8679, 2013, Article no. 86790A.
- [3] Widmann D., Mader H., Friedrich H.: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Springer, 1996.
- [4] Lin Y., Hong M.H., Wang W.J., Law Y.Z., Chong T.C.: *Sub-30 nm lithography with near-field scanning optical microscope combined with femtosecond laser*, Applied Physics A: Materials Science and Processing, Vol. 80, 3, 2005, pp. 461-465.
- [5] Fischer J., Von Freymann G., Wegener M.: *The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography*, Advanced Materials, Vol. 22, 32, 2010, pp. 3578-3582.
- [6] Fogarassy E., Venturini J.: *Long-pulse excimer laser crystallization and doping for the fabrication of high performance polysilicon TFTs*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 48, SUPPL. 1, 2006, pp. S40-S46.
- [7] Yuan Z., Lou Q., Zhou J., Dong J., Wei Y., Wang Z., Zhao H., Wu G.: *Numerical and experimental analysis on green laser crystallization of amorphous silicon thin films*, Optics and Laser Technology, Vol. 41, 4, 2009, pp. 380-383.
- [8] Voutsas A.T., Marmorstein A.M., Solanki R.: *Impact of annealing ambient on the performance of excimer-laser-annealed polysilicon thin-film transistors*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 146, 9, 1999, pp. 3500-3505.
- [9] Lindsay R., Pawlak B., Kittl J., Henson K., Torregiani C., Giangrandi S., Surdeanu R., Vandervorst W., Mayur A., Ross J., McCoy S., Gelpey J., Elliott K., Pages X., Satta A., Lauwers A., Stolk P., Maex K.: *A comparison of spike, flash, SPER and laser annealing for 45nm CMOS*, Materials Research Society Symposium – Proceedings, Vol. 765, 2003, pp. 261-266.

- [10] Tian Z., Salama I.A., Quick N.R., Kar A.: *Effects of different laser sources and doping methods used to dope silicon carbide*, Acta Materialia, Vol. 53, 9, 2005, pp. 2835-2844.
- [11] Pecholt B., Gupta S., Molian P.: *Review of laser microscale processing of silicon carbide*, Journal of Laser Applications, Vol. 23, 1, 2011, Article no. 012008.
- [12] Davidsen R.S., Li H., To A., Wang X., Han A., An J., Colwell J., Chan C., Wenham A., Schmidt M.S., Boisen A., Hansen O., Wenham S., Barnett A.: *Black silicon laser-doped selective emitter solar cell with 18.1% efficiency*, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 144, 2016, pp. 740-747.
- [13] Kurz W., Fischer D.J.: *Fundamentals of solidification*, Trans. Techn. Publications, Switzerland, 1989.
- [14] Kurz W., Trivedi R.: *Rapid solidification processing and microstructure formation*, Materials Science and Engineering A, Vol. 179-180, PART 1, 1994, pp. 46-51.
- [15] Gremaud M., Allen D.R., Rappaz M., Perepezko J.H.: *The development of nucleation controlled microstructures during laser treatment of Al-Si alloys*, Acta mater. Vol. 44, 7, 1996, pp. 2669-2681.
- [16] Major B.: *Laser Processing for Surface Modification by Remelting and Alloying of Metallic Systems*, in: Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques, ed. Y. Pauleau, Elsevier, 2006, pp. 241-274.
- [17] Pawlak R.: *Laserowa modyfikacja właściwości materiałów przewodzących*, Technical University of Lodz, Poland, 2002 (praca habilitacyjna).
- [18] Kostrubiec F., Pawlak R., Walczak M.: *The macrostructure of the surface layer of wolfram after the effect of the laser beam on the surfaces*, Proc. of Conf. on Surface Physics, University of Lodz, 1986.
- [19] Kostrubiec F., Pawlak R.: *Changes of macrostructure of tungsten under the influence of surface laser irradiation*, J. Mater. Sci. Let., Vol. 6, 1987, pp. 1295-1297.
- [20] Kostrubiec F., Pawlak R.: *Laser alloying of the surface layer of molybdenum with gold and nickel*, Proc. of the 5th Conf. on Surface Physics, University of Lodz, 1990.
- [21] Kostrubiec F., Pawlak R., Walczak M.: *The Structure and Electrical Properties of Laser-Modified Surface Layers of Selected Metals*, Proc. SPIE, Vol. 3188, Bellingham, 1997, pp. 35-46.
- [22] Pawlak R.: *Optimization of conditions of laser alloying of silver surface layer*, Proceedings of SPIE (Laser Technology IV), Vol. 2202, 1994, pp. 544-546.
- [23] Pawlak R.: *Laser-remelted plasma coatings*, Proceedings of SPIE, Vol. 5229, 2003, pp. 251-254.
- [24] Pawlak R.: *Ferromagnetic Laser-Welded Fe₇₈Si₁₃B₉ and Co_{71.5}Fe_{2.5}Si₉Mn₂Mo₁B₁₄ Amorphous Foils*, Proc. SPIE, Vol. 3188, Bellingham, 1997.
- [25] Baek K.H., Kim J.H., Woo H.J., Lee G.J., Lee Y.P., Yoon C.S.: *Magnetic grating produced by localized crystallization of amorphous Cu₂MnSn thin film using femtosecond laser pulses*, Journal of Applied Physics, Vol. 105, 8, 2009, pp. 083927-1 - 083927-3.
- [26] Sorescu M.: *Direct evidence of laser-induced magnetic domain structures in metallic glasses*, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 61, 21, 2000, pp. 14338-14341.
- [27] Wuttig M., Yamada, N.: *Phase-change materials for rewriteable data storage*, Nature Materials, Vol. 6, 11, 2007, pp. 824-832.

- [28] Lu H., Thelander E., Gerlach J.W., Decker U., Zhu B., Rauschenbach B.: *Single pulse laser-induced phase transitions of PLD-deposited Ge₂Sb₂Te₅ films*, Advanced Functional Materials, Vol. 23, 29, 2013, pp. 3621-3627.
- [29] Pawlak R., Walczak M.: *Stresses in Laser Alloyed Surfaces of High-Melting Metals*, Proc. SPIE, Vol. 3188, Bellingham, 1997.
- [30] Haferkamp H., Marquering M., Ebsen H.: *Alloying of copper surfaces with a pulsed Nd:YAG laser*, Proc. of SPIE, Vol. 2207, 1994, pp. 690-704.
- [31] Li M., Chao M., Liang E., Yu J., Zhang J., Li, D.: *Improving wear resistance of pure copper by laser surface modification*, Applied Surface Science, Vol. 258, 4, 2011, pp. 1599-1604.
- [32] Dutta Majumdar J., Manna I.: *Laser surface alloying of copper with chromium. I. Microstructural evolution*, Materials Science and Engineering A, Vol. 268, 1-2, 1999, pp. 216-226; *Laser surface alloying of copper with chromium. II. Improvement in mechanical properties*, Materials Science and Engineering A, Vol. 268, 1-2, 1999, pp. 227-235.
- [33] Ng K.W., Man H.C., Cheng F.T., Yue T.M.: *Laser cladding of copper with molybdenum for wear resistance enhancement in electrical contacts*, Applied Surface Science, Vol. 253, 14, 2007, pp. 6236-6241.
- [34] Yan H., Wang A., Xu K., Wang W.B., Huang Z.: *Microstructure and interfacial evaluation of Co-based alloy coating on copper by pulsed Nd:YAG multilayer laser cladding*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 505, 2, 2010, pp. 645-653.
- [35] Yue T.M., Huang K.J., Man H.C.: *Laser cladding of Al₂O₃ coating on aluminium alloy by thermite reactions*, Surface and Coatings Technology, Vol. 194, 2-3, 2005, pp. 232-237.
- [36] Steen W.M., Mazumder J.: *Laser Material Processing: Fourth Edition*, 2010, Springer London Dordrecht Heidelberg New York.
- [37] Burakowski T., Wierzchoń T.: *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, 1995.
- [38] Pawlak R.: *Struktura i własności laserowo domieszkowanych stopów rezystywnych Cu-Ni oraz Ni-Cr, Krzepnięcie Metali i Stopów*, PAN – Komisja Odlewnictwa, Vol. 27, 1996, pp. 151-158.
- [39] Pawlak R., Kostrubiec F., Tomczyk M., Walczak M.: *Laser-induced change of electrical resistivity of metals and its applications*, Proceedings of SPIE, Vol. 5629, 2005, pp. 349-360.
- [40] Pawlak R., Kostrubiec F., Tomczyk M., Walczak M.: *Laser microtechnologies for passive elements of electronic circuits*, 24th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALEO 2005 - Congress Proceedings, pp. 395-403.
- [41] Pawlak R., Gawronski Z., Gasser A., Wissenbach K.: *Non-equilibrium solidification by laser surface alloying of molybdenum with nickel: Structure and properties of alloyed layers*, Journal of Materials Science, Vol. 36, 13, 2001, pp. 3261-3271.
- [42] Pawlak R., Walczak M.: *Structure and properties of resistive micro-areas made using a pulsed and continuous laser beam*, Proceedings of SPIE, Vol. 4238, 2000, pp. 214-218.
- [43] Pawlak R., Kostrubiec F., Tomczyk M., Walczak M.: *Laser modification of properties of materials and elements for electronics*, Proceedings of SPIE, Vol. 5958, 2005, pp. 1-11.
- [44] Pawlak R., Ćwidak K.: *Laserowe kształtowanie właściwości topików bezpieczników*, Przegląd elektrotechniczny, Vol. 3, 2019, pp. 78-82.
- [45] Kostrubiec F., Pawlak R., Walczak M.: *Laser modification of properties of the surface layer of conducting materials*, Proceedings of SPIE, Vol. 5229, 2003, pp. 197-205.

- [46] Gaffet E., Pelletier J.M., Bonnet-Jobez S.: *Laser surface alloying of Ni film on Al-based alloy*, Appl. Surf. Sci., Vol.43, 1989, pp. 248-255.
- [47] Manna I., Abraham S., Reddy G., Bose D.N., Ghosh T.B., Pabi S.K.: *Laser surface alloying of aluminum on copper substrate*, Scripta Metallurgica et Materiala, Vol. 31, 6, 1994, pp. 713-718.
- [48] Kodama H.: *Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer*, Review of Scientific Instruments, Vol. 52, 11, 1981, pp. 1770-1773.
- [49] Takagi T., Nakajima N.: *Photoforming applied to fine machining*, IEEE Micro Electro Mechanical Systems, 1993, pp. 173-178.
- [50] Bertsch A., Bernhard P., Renaud P.: *Microstereolithography: Concepts and applications*, IEEE International Conference on Emerging Technologies and Factory Automation, ETFA, Vol. 2, 2001, pp. 289-298.
- [51] Park S.-H., Yang D.-Y., Lee K.-S.: *Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices*, Laser and Photonics Reviews, Vol. 3, 1-2, 2009, pp. 1-11.
- [52] Lu Y., Yun H.-Y., Vatani M., Kim H.-C., Choi J.-W.: *Direct-print/cure as a molded interconnect device (MID) process for fabrication of automobile cruise controllers*, Journal of Mechanical Science and Technology, Vol. 29, 12, 2015, pp. 5377-5385.
- [53] Meiners W., Wissenbach K., Gasser A.: *Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers*, Franhofer Institut für Laser Technik, Patent DE19649865C1, 1995 (patent USA US6215093B1, Selective laser sintering at melting temperature).
- [54] Chrisey D. B., Hubler G. K. eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley-Interscience, 1994.
- [55] Bäuerle D.: *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, 2011 (fourth edition).
- [56] Major B.: *Ablacja i osadzanie laserem impulsowym*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, 2002.
- [57] Eason R.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*, Wiley-Interscience, 2006.
- [58] Mihailescu I. N., Caricato A. P. eds.: *Pulsed Laser Ablation: Advances and Applications in Nanoparticles and Nanostructuring Thin Films*, Pan Stanford, 2018.
- [59] Krebs, H.-U.: *Characteristic properties of laser-deposited metallic systems*, International Journal of Non-Equilibrium Processing, Vol. 10, 1, 1997, pp. 3-24.
- [60] Mirza I., O'Connell G., Wang J.J., Lunney J.G.: *Comparison of nanosecond and femtosecond pulsed laser deposition of silver nanoparticle films*, Nanotechnology, Vol. 25, 26, 2014, Article no. 265301.
- [61] Garrelie F., Loir A.S., Donnet C., Rogemond F., Le Harzic R., Belin M., Audouard E., Laporte P.: *Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological applications*, Surface and Coatings Technology, Vol. 163-164, 2003, pp. 306-312.

6. LASEROWE TECHNOLOGIE ŁĄCZENIA W ELEKTRONICE I ELEKTROTECHNICE

6.1. Charakterystyka procesów łączenia materiałów w elektronice i elektrotechnice

Technologie łączenia elementów konstrukcyjnych odgrywają szczególnie ważną rolę w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych, zapewniając trwałe mechaniczne i niezawodne zespolenie rozbudowanej i jednocześnie zwartej konstrukcji. W wielu przypadkach znaczenie technologii łączenia jest jeszcze większe, łączenie elementów nadaje bowiem urządzeniom cechy funkcjonalne, jak to ma miejsce w przypadku elektrycznych połączeń stałych (montaż urządzeń), hermetyzacji przyrządów półprzewodnikowych lub ogniów paliwowych [1]. Problemy łączenia w elektronice i elektrotechnice są dodatkowo złożone i trudne ze względu na różnorodność materiałów, z których wykonano elementy poddawane łączeniu, często niepodatnych na zastosowanie tradycyjnych technik spajania. Rozwiązanie tych problemów było możliwe m.in. dzięki zastosowaniu technologii laserowych. Laserowe łączenie materiałów w urządzeniach elektronicznych obejmuje takie procesy technologiczne, jak lutowanie laserowe, spawanie laserowe oraz bonding. Niewątpliwie najważniejsze znaczenie w procesach łączenia w urządzeniach elektronicznych mają technologie montażu, których głównym celem jest wytwarzanie niezawodnych połączeń elektrycznych. Połączenia elektryczne stanowią istotny element urządzeń elektronicznych, a ich jakość w decydującym stopniu determinuje niezawodność pracy urządzeń. Problemy wynikające z uszkodzeń dotyczą zarówno połączeń realizowanych przy wykorzystaniu tradycyjnych technologii łączenia elementów o wymiarach w skali milimetrowej lub większej (lutowanie i spawanie), jak i technologii opracowanych na potrzeby montażu wewnętrznych układów scalonych o dużej skali integracji oraz MEMS i MOEMS. Ta dość oczywista prawda nie zawsze jest uświadamiana przez praktyków i badaczy spoza kręgów technologów. Różnorodność urządzeń ze względu na realizowane zadania, rozmiary oraz materiały, z jakich są wykonane, a w ostatnich 30 latach nieustanne dążenie do miniaturyzacji oraz szybkości działania sprawiają, że opracowywane muszą być nowe technologie wykonywania połączeń. Zagadnienia montażu urządzeń elektronicznych, także dotyczące wytwarzania połączeń nierozłącznych, przedstawiono w [2-5].

Wiązka laserowa jest szczególnie przydatna do wytwarzania połączeń, które można określić mianem trudnych lub nietypowych. Za typowe (i względnie łatwe do wykonania) uznać można połączenia elementów o zbliżonej masie i geometrii, podatne na zastosowanie określonej techniki łączenia, co wynika m.in. z właściwości fizycznych materiałów, z jakich są wykonane łączone elementy. W odróżnieniu od typowych, połączenia *trudne i nietypowe* należy wg autora pogrupować następująco:

- 1) Połączenia trudne z punktu widzenia technologii wytwarzania z powodu:
 - a) złożonej konfiguracji geometrycznej i niedostępności;
 - b) miniaturyzacji i nieadekwatności wymiarów (np. gęsto upakowane ścieżki, pola kontaktowe o b. małej powierzchni i grubości, przewody bardzo cienkie);
 - c) dysproporcji wymiarów (b. cienki drut i masywny element);
 - d) właściwości fizycznych materiałów (brak powinowactwa metalurgicznego, niepodatność na techniki łączenia – nielutowność, niespawalność itp.);
- 2) Połączenia trudne z uwagi na zwiększone wymagania:
 - a) odnośnie do niezawodności, wynikające z rodzaju zastosowania (technika wojskowa, lotnictwo, statki kosmiczne);
 - b) odnośnie do trwałości, wynikające z trudnych lub ekstremalnych warunków eksploatacji (motoryzacja, środowiska agresywne, miejsca trudnodostępne)

Z przedstawionej ogólnej charakterystyki łatwo wysnuć wniosek, że wraz z rozwojem elektroniki, elektrotechniki, automatyki czy mechatroniki ciągle pojawiają się nowe przypadki połączeń, które należy zaliczyć do połączeń trudnych. Zwiększenie skali integracji układów scalonych wymagało opracowania bezdrutowych technik montażu wewnętrznego, co zaowocowało opracowaniem różnych wersji montażu czołowego (flip-chip). Taka technika połączeń występuje również na poziomie montażu zewnętrznego – pomiędzy układami scalonymi (mikroprocesorami), a obwodem drukowanym [5]. Z kolei miniaturyzacja elementów i układów, a zatem i ich obudów, wywołała rozwój technologii montażu powierzchniowego SMT (Surface Mount Technology). Obecnie te technologie połączeń przekształciły się w rutynowe, chociaż bardzo zaawansowane technologicznie procesy. Nowe wyzwania przyniosło postanowienie o wycofaniu z zastosowania w montażu elektronicznym stopów lutowniczych zawierających ołów. Wytypowane po kilkunastoletnich badaniach, jako najlepsze z uwagi na swoje właściwości, stopy bezołowiowe mają w większości przypadków temperaturę topnienia wyższą o kilkadziesiąt stopni od stosowanych dotąd powszechnie spoiw lutowniczych Sn63Pb37 oraz Sn50Pb50. Połączenie lutowane stało się połączeniem trudnym z punktu widzenia inżynierii materiałowej, a standardowe techniki lutowania na fali oraz lutowania rozplwowego musiały ulec modyfikacjom. Intensywne badania dotyczące lutowania z użyciem materiałów bezołowiowych prowadzone są nadal [6]. Nowe problemy, które można zaliczyć do kategorii połączeń trudnych pojawiają się wraz z opracowaniem nowych przyrządów i urządzeń. W sposób wyraźny widać to na przykładzie ogniw fotowoltaicznych krzemowych, a ostatnio polimerowych. Wiele z tych problemów oczekuje w dalszym ciągu na rozwiązanie. Kolejny przykład nowej klasy połączeń trudnych to połączenia płaskich przewodów elastycznych, szczególnie w elektronicznych urządzeniach mobilnych [5]. Nowe problemy powstały w związku z rozwojem elektroniki elastycznej i drukowanej. Różnorodne i trudne

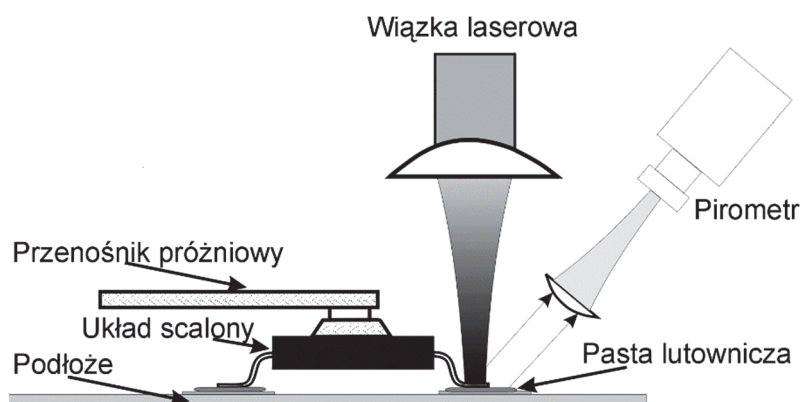
zagadnienia dotyczące połączeń występują w modułach i urządzeniach elektronicznych montowanych w konfiguracji 3D. Na podkreślenie w tym miejscu zasługuje rola, jaką w rozwiązywaniu problemów połączeń odgrywają także technologie laserowe [6, 7].

6.2. Lutowanie laserowe

Połączenia lutowane są najstarszą i najbardziej rozpowszechnioną techniką montażu elementów i układów elektronicznych. W wyniku lutowania powstaje trwałe połączenie o charakterze dyfuzyjno-adhezyjnym, uzyskiwane za pośrednictwem niskotopliwego spoiwa (lutu), przy czym proces zachodzi w temperaturze niższej niż temperatura topnienia łączonych elementów. Z punktu widzenia termodynamiki powstanie trwałego połączenia oznacza przejście układu ze stanu charakteryzującego się nadmiarem powierzchniowej energii swobodnej (dwie powierzchnie łączonych elementów), do stanu o niższej sumarycznej energii swobodnej. Taki proces wymaga fizycznej (cieplnej) lub chemicznej aktywacji powierzchni. Aktywacja cieplna stanowi podstawę procesu lutowania, natomiast przyczynami aktywacji chemicznej może być zarówno tworzenie się warstw pośrednich o innym składzie chemicznym, jak i reakcje inicjowane przez topniki. Za naturalne należy uznać zatem wykorzystanie w procesach lutowania skoncentrowanego strumienia energii, jakim jest wiązka laserowa. Zastosowanie lutowania z wykorzystaniem wiązki laserowej podlegało ewolucji, którą determinowały kolejne etapy rozwoju techniki laserowej, miniaturyzacji urządzeń elektronicznych, nowe techniki montażu, a także rezygnacji ze stosowania stopów lutowniczych zawierających ołów. Zalety lutowania laserowego można określić następująco: możliwość lutowania w miejscach niedostępnych, precyzyjne lokalne nagrzewanie, bardzo mała strefa wpływu ciepła, łatwa kontrola i powtarzalność procesu, zrobotyzowane systemy lutowania, możliwość wykorzystania selektywnego pochłaniania wiązki laserowej o określonej długości fali przez różne materiały, dobre właściwości elektryczne i mechaniczne połączeń wynikające z korzystnych cech strukturalnych (jednorodna i drobnoziarnista struktura, mała grubość warstw międzymetalicznych), wysoka niezawodność. Do wad tej metody lutowania należy zaliczyć względnie wysokie koszty urządzenia oraz niską przydatność do produkcji masowej. Lutowanie w miejscach trudnodostępnych poprzez swobodne kierowanie energii wiązki ułatwiają światłowodowe systemy transmisji. Precyzyjne lokalne nagrzewanie jest efektem ogniskowania wiązki laserowej do obszaru o średnicy od 0,04 do ok. 2 mm. Krótki czas trwania procesu (0,02 do 3 s) powoduje, że nagrzewanie obszaru spoiny lutowniczej, a także chłodzenie jest bardzo dynamiczne. Kinetyka nagrzewania osiąga wartość 10^4 K/s, co sprawia, że strefa wpływu ciepła ma wymiar rzędu kilkudziesięciu mikrometrów.

Lutowanie laserowe było zastosowane najwcześniej w technologii montażu przewlekane (drugi poziom montażu urządzeń elektronicznych – montaż elementów na płycie obwodu drukowanego). Wiązka laserowa działając impulsowo wytwarzała sekwencyjnie połączenia poszczególnych wyprowadzeń elementów biernych, bądź ukształtowana do obszaru prostokątnego obejmowała jednocześnie

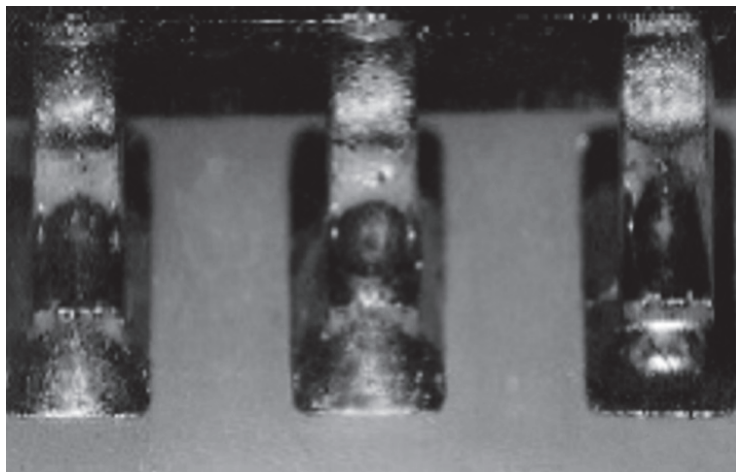
kilkanaście połączeń wyprowadzeń układów scalonych w obudowach dwurzędowych (DIL) lub nawet kilkadziesiąt połączeń wyprowadzeń układów w obudowach z wyprowadzeniami PGA (Pin Grid Array). Lutowie nanoszone było wstępnie w formie pasty lutowniczej lub w postaci drutu podawane było automatycznie poprzez manipulator, którego ruch jednoczesny z głowicą optyczną sterowany był komputerowo. Należy podkreślić, że taka technika lutowania laserowego znalazła zastosowanie do realizacji trudnych połączeń, m.in. do lutowania elementów czułych na przegrzanie z użyciem lutów o wysokiej temperaturze topnienia (np. Au80Sn20 – temp. topnienia 280 °C). Utrudnieniem na tym etapie rozwoju techniki lutowania laserowego była również stosunkowo wysoka cena urządzeń laserowych. Większe znaczenie uzyskało lutowanie laserowe w technice montażu powierzchniowego (*Surface Mounting Technology* – SMT), będąc w niektórych sytuacjach alternatywą dla innych odmian lutowania rozpliwowego. Zastosowanie *laserowego lutowania rozpliwowego* w montażu powierzchniowym jest niezwykle atrakcyjne z technologicznego punktu widzenia, ponieważ umożliwia dołączanie elementów wrażliwych termicznie, ze względu na małą strefę wpływu ciepła poza połączeniem lutowanym. Mogą być zatem stosowane spoiwa o wyższej temperaturze topnienia, przy jednocześnie mniejszych wymaganiach odnośnie do doboru materiałów o zbliżonym współczynniku rozszerzalności cieplnej. Ponieważ efektywne pochłanianie wiązki laserowej w lutowiu (stopie lutowniczym lub warstwie pasty) ma miejsce dla krótszych długości fali, najczęściej w lutowaniu laserowym stosuje się lasery Nd:YAG oraz diodowe.



Rys. 6.1. Schemat laserowego lutowania elementów w technologii SMD
Źródło: opracowanie własne.

Schematycznie proces laserowego lutowania rozpliwowego w montażu powierzchniowym pokazano na rys. 6.1. Układ scalony, np.: w obudowie z wyprowadzeniami w kształcie skrzydła mewy („gull-wing form”), quad flat pack (QFP), small outline (SO) lub indywidualny element elektroniczny, jest pozycjonowany i mocowany na obwodzie drukowanym, nad polami lutowniczymi. Lut nanoszony jest galwanicznie lub metodą sitodruku w postaci pasty, a wyprowadzenia i ścieżki obwodu pokrywane są zazwyczaj cienką warstwą

stopu na osnowie cyny. Wiązka laserowa nagrzewa aż do stopienia naniesione lutowie. Spoiwo nagrzane ok. 30-40°C powyżej temperatury topnienia zwilża elementy połączenia i łączy je nawzajem przez wytworzenie mieszanych faz, powstających w wyniku procesów dyfuzji i adhezji (rys. 6.2). Oryginalną metodę lutowania laserowego od spodu poprzez transparentne podłoże obwodu drukowanego zaprezentowano w pracy [6].



Rys. 6.2. Obraz wyprowadzeń układu w obudowie SMD dolutowanego laserem Nd:YAG cw do pól kontaktowych obwodu drukowanego, czas lutowania 80 ms

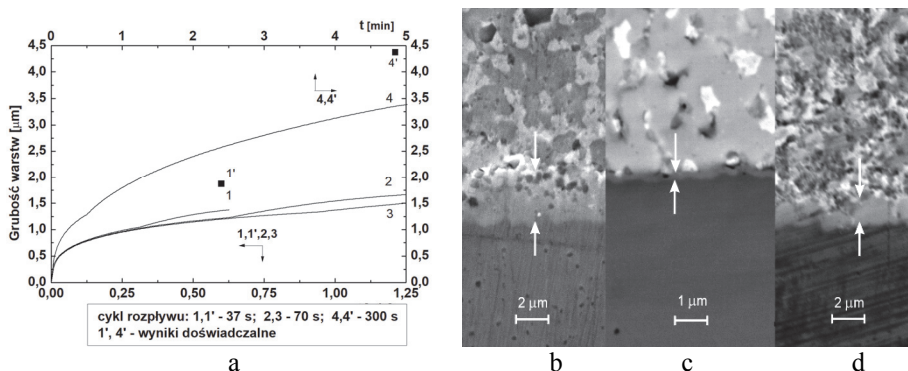
Źródło: opracowanie własne.

Typowe parametry procesu lutowania laserowego, w zależności od wielkości łączonych elementów, zawierają się w następujących granicach: moc wiązki kilka do 20 (50)W, czas oddziaływania kilkadziesiąt do 200 (800) ms. Przebieg zjawisk w procesie lutowania jest następujący. Energia wiązki laserowej absorbowana jest głównie przez górną powierzchnię wyprowadzenia układu scalonego, co powoduje nagrzewanie górnej powierzchni wyprowadzenia, prowadząc w pierwszej kolejności do roztopienia plateru i następującym po nim zwilżaniu wyprowadzenia. Po kilkunastu milisekundach następuje stopienie depozytu lutowia, w którym pogrąża się stopa wyprowadzenia. Transmisja ciepła przez powierzchnię stykności dwu niezależnych, stopionych faz metalicznych, na tym etapie procesu, jeszcze się znacznie nie poprawia. Ciepło jest dodatkowo wypromieniowywane przez ścieżkę. Reakcje chemiczne topnika (jeżeli występuje w lutowni) prowadzą do redukcji warstwy tlenkowej, a zmniejszające się ze wzrostem temperatury napięcie międzypowierzchniowe po około 50 milisekundach doprowadza do rozpoczęcia zwilżania wyprowadzenia eutektycznym lutowniem. Ta faza procesu trwa około 20 ms i przyczynia się do skokowej poprawy przewodzenia ciepła pomiędzy wyprowadzeniem, ciekłym lutowniem i ścieżką obwodu drukowanego. Wraz z zakończeniem dostarczania ciepła zaczyna się proces chłodzenia trwający ok. 100 ms, przebiegający z ekstremalnie wysokim gradientem (ok. 10^4 K/s).

Z powyższego uproszczonego opisu wynika, że procesy zwilżania oraz rozplwu lutowia, chociaż oba zależne od temperatury, przebiegają odrębnie. Kropla lutowia ukształtowana przez siły napięcia powierzchniowego oraz rozszerzalność termiczną może nawet zlikwidować istniejącą szczelinę pomiędzy łączonymi elementami, zwilżając obie powierzchnie i przyczyniając się do powstania dobrego jakościowo połączenia. Opisany powyżej przebieg procesu potwierdziły liczne badania, między innymi z zastosowaniem szybkiej kamery [7].

Istotnym niedostatkim lutowania laserowego była początkowo jego niska wydajność, ponieważ proces lutowania poszczególnych wyprowadzeń realizowany był sekwencyjnie. Zastosowanie wiązek czterech laserów diodowych tworzących przestrzennie prostokąt lub wiązki lasera excymerowego KrF (248 nm) skupionego liniowo pozwoliło na jednoczesne dołączenie wszystkich wyprowadzeń układu scalonego w obudowie typu Quad flat-pack (QFP) usytuowanych z czterech stron układu. Niezawodność połączeń lutowanych zależy od ich właściwości mechanicznych i elektrycznych bezpośrednio po wytworzeniu oraz ich zmian w czasie składowania i eksploatacji. Decydujące znaczenie ma metalurgiczny obraz faz w obszarze połączenia i ich morfologia, a w szczególności powstanie i ewolucja międzywarstwowych faz międzymetalicznych, wykazujących zazwyczaj ekstremalnie dużą twardość oraz bardzo dużą rezystywność elektryczną. Występowanie cienkiej i ciągłej warstwy faz międzymetalicznych pomiędzy lutem a przewodem (wprowadzeniem) jest miarą dobrego metalurgicznego związania i korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne połączenia. Z drugiej strony jednak, ze względu na twardość i kruchość faz międzymetalicznych, zbyt duża ich grubość na granicy faz lutowie/wyprowadzenie może być przyczyną degradacji połączeń lutowanych [8]. Rodzaj, grubość i morfologia faz międzymetalicznych może podlegać znacznym przemianom w okresie eksploatacji połączenia, co dodatkowo może osłabiać połączenie. Problemy te występują ze szczególną ostrością w technologii montażu BGA z wysoką rozdzielczością (rastrem), gdzie objętości spoiny lutowniczej są rzędu $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mm}^3$, co sprawia, że reakcje pomiędzy lutem i powierzchniami łączonych elementów (metalizacja struktury, kontakt podwyższony (kulkowy) zachodzą w znacznej objętości lutu i bardzo silnie wpływają na niezawodność [9].

Połączenia lutowane laserowo mogą wykazywać inną wartość rezystancji, w porównaniu do połączeń uzyskiwanych przy zastosowaniu pozostałych metod lutowania rozplwowego, ze względu na cechy procesów cieplnych, wywołanych oddziaływaniem wiązki laserowej, a w szczególności ich dużą kinetykę i krótki czas trwania. Teza ta została udowodniona w pracy [10] poprzez modelowanie wzrostu faz międzymetalicznych w procesie lutowania. Wyniki tych obliczeń wskazują, że grubości faz międzymetalicznych Cu_6Sn_5 oraz Ni_3Sn_4 tworzących się w lutowaniu laserowym (czas procesu 180 ms) wynoszą poniżej $0,2 \mu\text{m}$ i są o rząd wielkości mniejsze niż grubości tych faz w lutowaniu rozplwowym (czas procesu 300 s). Na rys. 6.3a przedstawiono przykładowo wyniki obliczeń dla fazy Cu_6Sn_5 , a na rys. 6.3b przekroje metalograficzne połączeń lutowanych laserowo oraz rozplwowo.



Rys. 6.3. Grubość faz międzymetalicznych w lutowaniu rozplwowym i laserowym, wyniki obliczeń i pomiarów: a) wzrost grubości faz MM w funkcji czasu lutowania; b,c,d) fragmenty przekroju połączeń lutowanych ukazujący grubość fazy Cu_6Sn_5 ; b,d – lutowanie rozplwowe, czas lutowania odpowiednio 300 s i 37 s; c – lutowanie laserowe (czas 0,2 s)

Źródło: opracowanie własne.

Bezpośrednią konsekwencją grubości faz międzymetalicznych jest wartość rezystancji połączenia modelowego dla obu przypadków. Wzrost rezystancji połączenia spowodowany występowaniem warstwy fazy Cu_6Sn_5 wynosi ok. 25% w przypadku połączeń lutowanych laserowo, podczas gdy dla połączeń lutowanych rozplwowo jest rzędu 350-400%.

6.3. Mikrospawanie laserowe

6.3.1. Charakterystyka laserowych połączeń spawanych

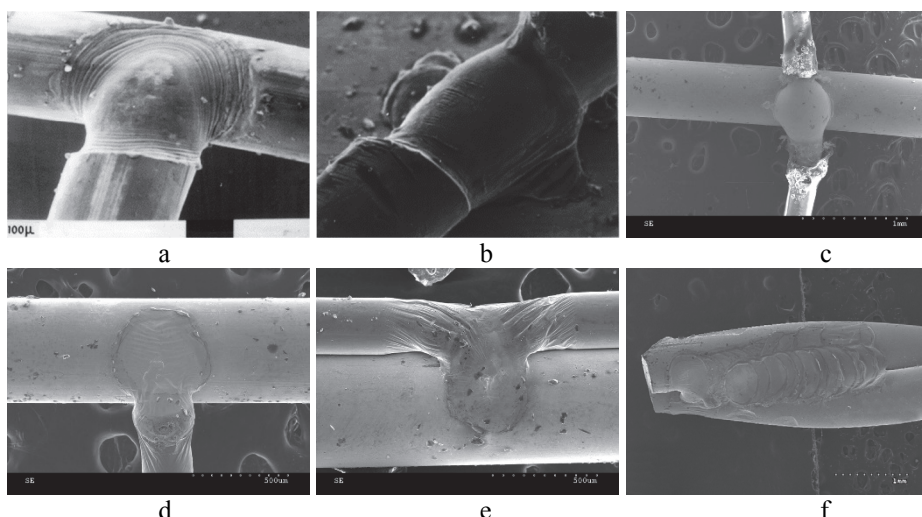
Miniaturowe połączenie spawane można wytworzyć w praktyce jedynie przy wykorzystaniu promieniowania laserowego. Ze względu na konfigurację łączonych elementów połączenia elektryczne spawane wiązką strumienia laserowego, realizowane w technologii elektronicznej, można podzielić na [10]:

- połączenia „taśma-taśma” lub „taśma-scieżka przewodząca”,
- połączenia typu „taśma (drut)-element masywny”,
- połączenia typu „drut-drut”.

Laserowo spawane mikropołączenie elektryczne ma najczęściej charakter spoiny punktowej lub niekiedy liniowej, której wymiary, kształt i struktura zależą od rodzaju i właściwości łączonych elementów oraz parametrów energetycznych procesu. Struktura spoin ukształtowana jest w wyniku przetopienia spowodowanego oddziaływaniem impulsowej lub ciągłej wiązki laserowej, trwającego od kilku do kilkudziesięciu milisekund. Materiał spoiny w ogólnym przypadku jest stopem o odmiennych właściwościach, w porównaniu do metali łączonych elementów.

Technika spawania laserowego umożliwiła praktyczną realizację połączeń trudnych z grupy A1, B1, B2. Jeżeli połączenia spawane laserowo odznaczają się korzystnymi cechami metalurgicznymi, wytrzymałością i niezawodnością, nie

stanowią dodatkowego źródła nagrzewania przyrządu podczas przewodzenia prądów o dużej gęstości.

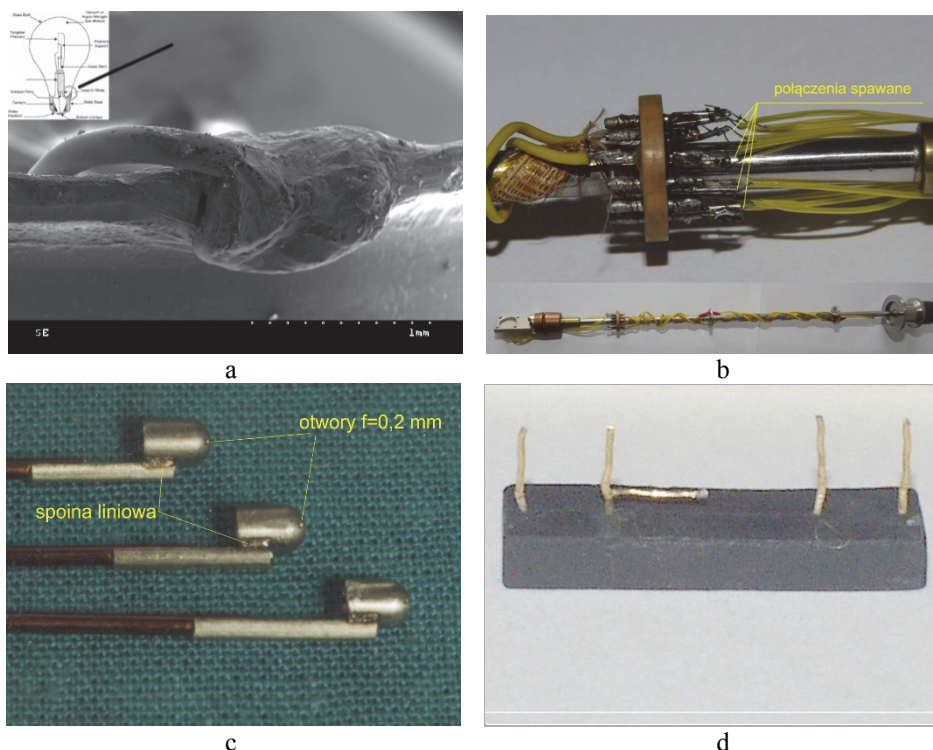


Rys. 6.4. Laserowo spawane połączenia modelowe: a) połączenie typu T, druty Ni, $\phi = 0,25$ mm; b) połączenie drut kowarowy $\phi = 0,2$ mm – folia Au gr. 0,1 mm; c) spoina krzyżowa, drut Cu $\phi = 0,25$ mm w izolacji PCV, drut Ni $\phi = 0,6$ mm; d, e) spoina typu T oraz równoległa, drut Al $\phi = 0,25$ mm – drut Ni $\phi = 0,6$ mm; spoina linowa impulsowa, druty Ni $\phi = 0,6$ mm

Źródło: opracowanie własne.

Obrazy mikroskopowe SEM spoin modelowych pokazano na rys. 6.4. Zastosowane w praktyce wybrane przykłady spawania laserowego przedstawiono natomiast na rys. 6.5. Wyniki badań potwierdziły pełną przydatność technologii laserowego spawania w tych przypadkach. Wprowadzenie lutowania spoiwami bezołowiowymi, znacznie droższymi od tradycyjnych, stworzyło konieczność opracowania nowego sposobu dołączania wyprowadnika do trzonka żarówki. Zastosowano laserowe spawanie punktowe, eliminujące zużycie spoiwa o dużej masie (rys. 6.5a). Ze względu na złożoną konfigurację geometryczną (A1) z pomocą spawania laserowego dołączono miniaturowe termopary do masywnej rury w badaniach przepływów cieczy nieniutonowskich (Katedra Inżynierii Chemicznej PŁ). Ekstremalne warunki pracy urządzeń kriogenicznych (B2) nie pozwoliły na zastosowanie lutowania do realizacji połączeń i zastąpiono je spawaniem laserowym (rys. 6.5.b). Spawanie laserowe okazało się dobrą techniką wykonania spoiny w krzyżowej termoparze do pomiaru próżni (drut NiCr $\phi = 50$ μ m, drut konstantan $\phi = 50$ μ m). Z wykorzystaniem wiązki laserowej wydrążono miniaturowe otwory w sondach do pomiarów przepływów transonicznych, po czym dospawano je do wysięgników (rys. 6.5c). Spawanie laserowe stosowane jest we wszystkich przypadkach łączenia przewodów w laboratoryjnej technice pomiarów właściwości różnorodnych materiałów nielutownych lub trudno lutownych, takich jak: manganin, kanthal, konstantan, platynorod, wolfram, molibden, nikiel,

miedź, a także złoto (np. rys. 6.5.d). Przypadki powyższe można zaliczyć do połączeń trudnych typu A4.

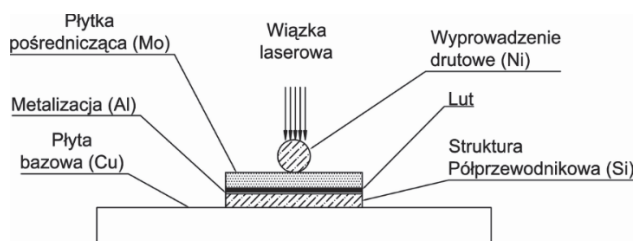


Rys. 6.5. Przykłady połączeń spawanych laserem: a) połączenie wyprowadnika żarówki (stop Al 96%, reszta Mn, Cu Zn) z trzonkiem (stop Ni 65%, Cu 33%, reszta Fe, Mn, Al); b) spawanie przewodów pomiarowych (konstantan) do styków sondy kriostatu (mosiądz pokryty Ni); c) liniowa spoina łącząca sondy do pomiarów przepływów transonicznych z wysięgnikiem; d) połączenie spawane drutów Au $\phi = 0,2$ mm w próbkach materiałów nadprzewodnikowych YBaCuO

Źródło: opracowanie własne.

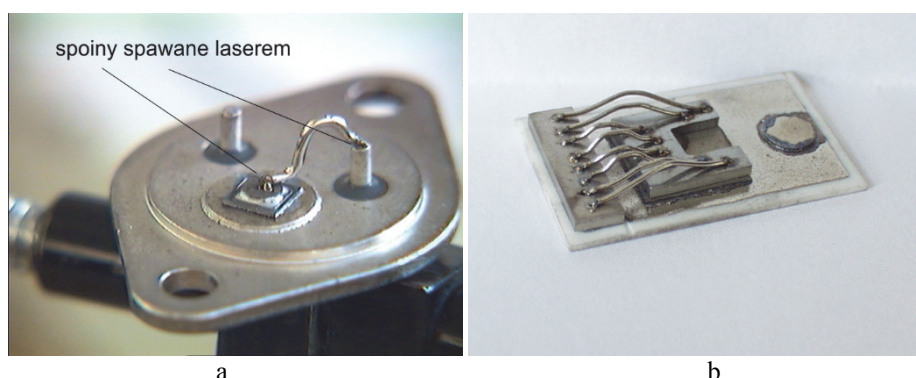
6.3.2. Wybrane problemy laserowego spawania połączeń elektrycznych

Problemy związane z realizacją laserowo spawanego połączenia elektrycznego zostaną przedstawione bardziej szczegółowo na kolejnych przykładach. Pierwszy to spawane połączenie w tranzystorze IGBT. Z udziałem autora opracowano metodę laserowego spawania wyprowadzeń w niektórych typach przyrządów półprzewodnikowych, w których niezbędny jest montaż wyprowadzeń drutowych (np. tranzystorach IGBT) [11,12]. Zastosowanie wiązki laserowej wymagało pewnej zmiany konstrukcji przyrządu (wprowadzenia molibdenowej płytki pośredniczącej), dzięki czemu można było zrezygnować z dołączania drutów Al techniką ultrakompresji, która nie zapewnia odpowiedniego poziomu niezawodności w przypadku drutów o średnicy powyżej 0,5 mm (rys. 6.6).



Rys. 6.6. Metoda spawania wyprowadzenia w tranzystorze IGBT z udziałem molibdenowej płytki pośredniczącej
Źródło: opracowanie własne, [11].

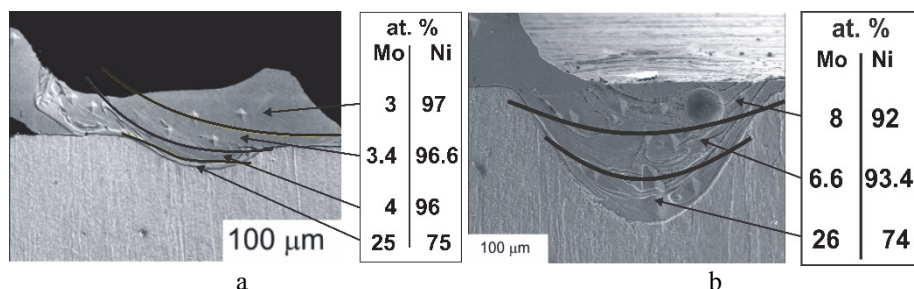
Zaproponowano nowe wyprowadzenie wykonane drutem Ni, spawane laserowo zarówno do obudowy, jak i płytki pośredniczącej. Model połączenia pokazano na rys. 6.7.



Rys. 6.7. Spawane laserowo wyprowadzenie drutowe od struktury półprzewodnikowej:
 a) model pojedynczego wyprowadzenia od struktury diody 10A, obudowa TO3;
 b) makieta z laserowo spawanymi wyprowadzeniami drutem
 Ni $\phi = 0,7$ mm od struktury diody 100A
Źródło: opracowanie własne, [11].

Układ podwójny Mo-Ni zawiera wiele faz, w tym międzymetaliczne o dużej rezystywności. Optymalizacja laserowego spawania przeprowadzona została z punktu widzenia rezystancji połączenia. Badania metalograficzne pozwoliły zidentyfikować różne typy spoin, wśród których wyróżniono tzw. spoiny płytkie i głębokie (rys. 6.8). Pomiary wskazywały na znacznie większą rezystancję połączeń ze spoiną głęboką. Jest to wynik odpowiadający obrazowi metalograficznemu takich spoin (rys. 6.8b). Na dnie spoiny pojawiła się faza międzymetaliczna Ni_3Mo o dużej rezystywności $71,6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, a pozostała część przekroju to roztwór Mo w Ni o koncentracji Mo ok. 8% at. i rezystywności $(48,2 \div 60,7) \times 10^{-8} \Omega\text{m}$. W spoinach płytkich grubość fazy międzymetalicznej jest znikoma, a zasadnicza objętość spoiny to roztwór Mo w Ni o koncentracji Mo 2,8 do 4,1% at. i rezystywności $(23,8 \div 32,6) \times 10^{-8} \Omega\text{m}$. Moc wydzielana w połączeniach ze spoiną głęboką byłaby znacznie większa i mogłaby prowadzić do degradacji połączenia. Wyniki tych

pomiarów skojarzonych ze strukturą spoin zostały w pełni potwierdzone na drodze obliczeniowej [12, 13, 14].



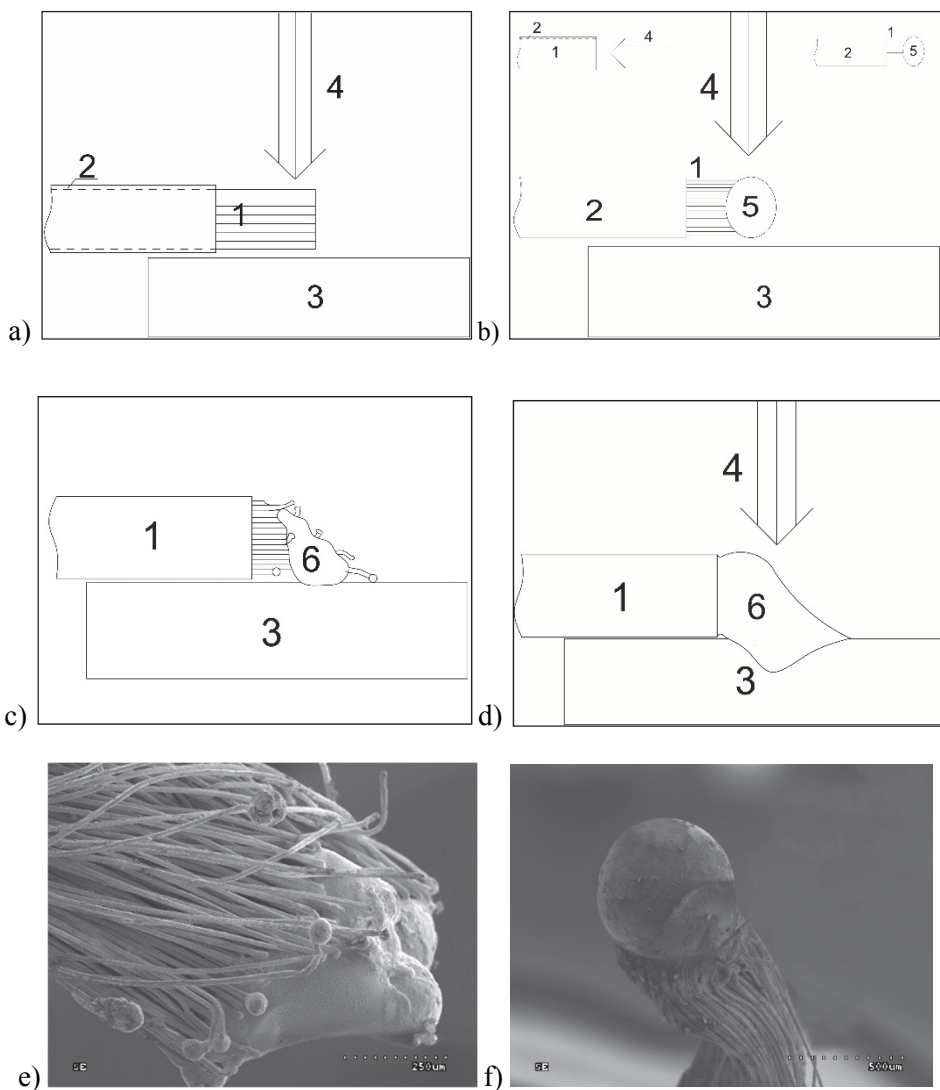
Rys. 6.8. Obraz metalograficzny przekroju spoin wraz z procentowym składem poszczególnych obszarów: a) spoina płytka; b) spoina głęboka

Źródło: opracowanie własne, [11].

Wyniki badań i symulacji komputerowych pozwoliły zoptymalizować warunki spawania drutu Ni do przekładki Mo. Spoiny płytkie tworzą się, gdy energia impulsu lasera Nd:YAG nie przekracza 5,4 J.

Drugi omawiany szczegółowo przykład to opracowana przez autora (wraz z M. Tomczykiem) metoda spawania przewodów wielodrutowych. Oryginalna technologia dołączania przewodów wielodrutowych wykorzystująca w szczególności sposób wiązkę laserową została opatentowana [15].

Przewody wielodrutowe stosowane są zasadniczo z dwu powodów: 1) w technice wysokich częstotliwości dla uniknięcia bądź zredukowania efektu naskórkowości (lica – ang. *Litz wire*) oraz 2) w przypadkach (bardzo licznych) wymagających przewodu elastycznego (*stranded wire*). W opisanych w literaturze próbach laserowego spawania przewodów wielodrutowych szczególną uwagę zwracano na usytuowanie spoiny względem końca przewodu oraz kontrolę rozprzestrzeniania się (rozdzielania) poszczególnych drutów [18]. W przypadku spawania przewodów wielodrutowych nie istnieje jednoznaczny i efektywny sposób postępowania, zapewniający dobrą jakość połączenia. Jakikolwiek odstępstwa wobec opracowanych warunków spawania, różniących się w zależności od materiału przewodu, miejsca dołączania, średnicy i liczby drutów w przewodzie nie dawało zadowalających rezultatów – spoina nie obejmowała wszystkich drutów przewodu (rys. 6.9e). Prezentowana nowa metoda laserowego spawania przewodów wielodrutowych jest procesem dwuetapowym [15]. W badaniach wykorzystano laser Nd:YAG emitujący wiązkę o długości fali 1064nm, ale oczywista jest możliwość zastosowania wiązki laserowej o odmiennej długości fali, dostosowanej do rodzaju materiału drutów.

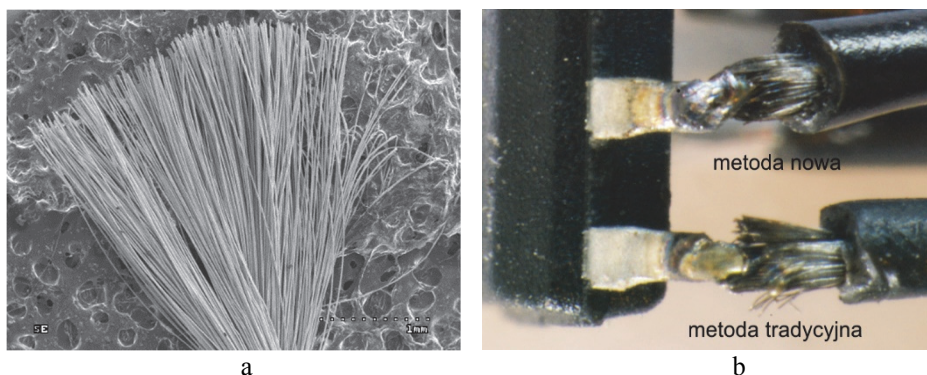


Rys. 6.9. Porównanie tradycyjnej oraz nowej metody laserowego spawania przewodów wielodrutowych: a, c) etapy spawania według metody tradycyjnej; b, d) etapy spawania według metody nowej; e) efekt spawania tradycyjnego; f) efekt spawania według nowej metody

Źródło: opracowanie własne, [15].

Oznaczenia: 1 – przewód wielodrutowy, 2 – izolacja, 3 – wyprowadzenie układu scalonego (ścieżka przewodząca), 4 – wiązka laserowa, 5 – kulka wytworzona w I etapie, 6 – spoina;

Etap pierwszy nowej techniki spawania polega na wytworzeniu na końcu drutu kulki o średnicy większej od średnicy przewodu, obejmującej wszystkie druty przewodu (linki) (rys. 6.9b). Wymaga to oddziaływania impulsu laserowego równoległe osi przewodu. Etap pierwszy nie wymaga usuwania izolacji polimerowej!, jak ma to miejsce w podejściu standardowym. W wyniku współdziałania sił napięcia powierzchniowego stopionego drutu oraz przebiegającego z opóźnieniem topienia się izolacji polimerowej powstaje kulka o regularnych kształtach. W drugim etapie (rys. 6.9d) kulkę można z dobrym skutkiem przyspawać do innego elementu (np. wyprowadzenia przyrządu półprzewodnikowego lub ścieżki przewodzącej) w wyniku oddziaływania drugiego impulsu laserowego prostopadle do osi drutów. Połączenie, które powstaje w wyniku obu etapów procesu, charakteryzuje się bardzo dobrą jakością (rys. 6.10b).



Rys. 6.10. Połączenie spawane przewodu wielodrutowego zrealizowane według metody autorskiej: a) widok przewodu wielodrutowego (550 drutów o średnicy 15 μm ; b) widok połączeń spawanych przewodu wielodrutowego z wyprowadzeniem układu scalonego w obudowie SMD wg nowej metody oraz metody tradycyjnej

Źródło: opracowanie własne.

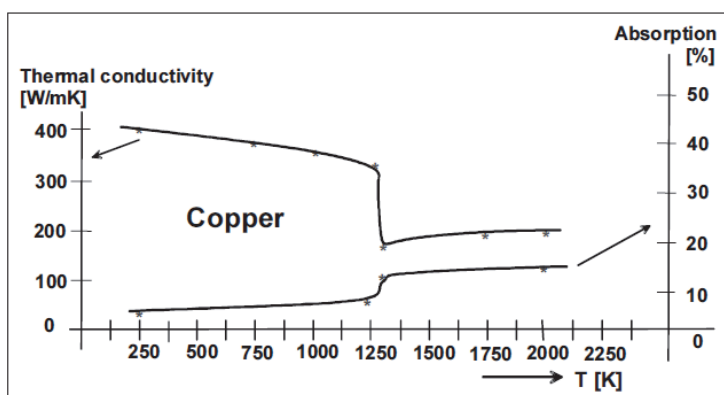
Zaproponowana nowa, dwuetapowa metoda spawania przewodów wielodrutowych jest uniwersalna. Zastosowano ją z powodzeniem m.in. do przyspawania przewodu zawierającego 550 drutów (rys. 6.10a) (stop o składzie: 70,26% Fe, 19,95% Cr, 7,95% Ni, 1,12% Si, 0,72% Cu) o średnicy 15 μm w izolacji z PCV do wyprowadzenia układu scalonego ze stopu o składzie: 97% Cu, 2% Fe i 1% Zn. Jakość połączenia przewodu wielodrutowego z wyprowadzeniem układu scalonego, wykonanego wg nowej metody, można łatwo ocenić, porównując je z połączeniem spawanym tradycyjnie (rys. 6.10b).

6.3.3. Kontrola i jakość procesu mikrospawania laserowego

Problem kontroli procesu i zapewnienia jakości spoin zostanie przedstawiony na kilku charakterystycznych przykładach. Wiele trudności sprawia spawanie metali o małej absorpcji oraz wysokiej konduktywności cieplnej, jak miedź czy aluminium [19]. Spawanie Cu oraz Al skutkuje powstaniem kruchych faz międzymetalicznych (M-M) obniżających w nieakceptowalnym stopniu jakość

połączenia. Dobrym rozwiązaniem okazało się dodawanie innego czystego metalu (Ag lub Ni), w wyniku czego zawartość faz M-M została zredukowana i wzrosła wydajnie jakość połączenia [20]. Podobne dobre skutki przyniosło spawanie cienkich elementów Al oraz Cu poprzez przekładkę z folii Sn [21]. Badania eksperymentalne wsparte modelowaniem potwierdziły zmniejszenie zawartości faz międzymetalicznych, wzrost jednorodności spoiny zarówno po stronie miedzi, jak i aluminium i w efekcie wzrost wytrzymałości mechanicznej.

W mikrosprawianiu laserowym cienkich folii problem stanowi niedostateczne przyleganie elementów, a nawet przerwa między nimi. Metoda spawania o proponowanej przez autora nazwie „spawanie z kolcem” (ang. *spike welding*) umożliwia spawanie cienkich elementów nawet z przerwą równą ich grubości [22]. Spawanie realizowane jest dwoma impulsami. Pierwszy, o czasie trwania kilku milisekund, ma przetopić górny element na wskroś. Drugi impuls o większej mocy i czasie trwania poniżej 1 ms, podawany równo z końcem pierwszego, wywołuje gwałtowne parowanie, które oddziałuje ciśnieniem na stopiony metal i wypycha go w dół przez przerwę. W ten sposób dochodzi do częściowego przetopienia dolnego elementu i powstanie spoiny.



Rys. 6.11. Zmiany parametrów miedzi w funkcji temperatury

Źródło: wg [24].

W pewnym segmencie zastosowań, np. w elektronice samochodowej, układy narażone są na podwyższone temperatury i zwiększony poziom obciążeń mechanicznych i środowiskowych. Połączenia lutowane nie zapewniają w takich warunkach wystarczającej niezawodności. Dodatkową trudność dla procesu lutowania stanowi przestrzenne ukształtowanie obwodu drukowanego. Podejmowane były udane próby spawania wyprowadzeń układów elektronicznych w obudowach SMD do ścieżek obwodu drukowanego o zwiększonej wytrzymałości termicznej (warstwa Cu na podłożu poliimidowym) [23]. Wykorzystując milisekundowe impulsy ($t_i = 5$ ms) lasera Nd:YAG o energii $E_i = 4,3$ J, przy zogniskowaniu wiązki do obszaru o średnicy $d_0 = 0,2$ mm, wykonano poprawnie spawanie wyprowadzeń

ze stopu CuFe₂P do ścieżki Cu o grubości 35 lub 70 μm . Dla zwiększenia powtarzalności procesu i stabilnej jakości połączeń stosowano kontrolę promieniowania rozpraszanego z obszaru powstającej spoiny.

Spawanie laserowe cienkich elementów z miedzi stwarza najczęściej dwa problemy. Pierwszy spowodowany jest przez bardzo mały współczynnik absorpcji promieniowania o długości fali 1064 nm. Drugi problem to bardzo dobre przewodnictwo cieplne Cu, zatem niezbędne jest zapewnienie dobrego kontaktu termicznego elementów w trakcie spawania. Zmiany parametrów miedzi w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 6.11.

Stosując drugą harmoniczną lasera Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) zniwelowano problem wysokiej refleksyjności miedzi podczas spawania wyprowadzeń mikroukładu do ścieżki obwodu drukowanego impulsami o czasie trwania $t_i = 1,1$ ms i energii $E_i = 1,3$ J [24]. Poprawne wyniki spawania cienkiego drutu Ag o średnicy 25 μm do folii Cu o grubości 0,1 mm za pomocą lasera femtosekundowego o długości fali $\lambda = 800$ nm i czasie trwania impulsu $t_i = 10$ fs zaprezentowano w pracy [25].

Opracowano także system adaptacyjnej kontroli mocy dostarczanej do miejsca spawania elementów Cu oraz czasu trwania fazy stopienia, które pozwalają zapobiec powstawaniu złych jakościowo połączeń [26,27]. Wyniki badań przedstawione w [28] wskazały na dwa najważniejsze parametry, które umożliwiają adaptacyjną regulację procesu podczas spawania cienkich folii Cu: pomiar mocy wiązki odbitej oraz ciepła wydzielanego radiacyjnie z obszaru spawania. Należy podkreślić, że stosowanie zaawansowanych systemów identyfikacji zmiany parametrów obszaru tworzącej się spoiny (absorpcja, temperatura i kinetyka jej zmiany) do bieżącej regulacji procesu jest złożone, kosztowne i niekonkurencyjne w masowej produkcji.

Opracowano (przy współdziale autora) oryginalną ideę nieniszczącego badania jakości połączeń spawanych laserowo, która może wspomóc optymalizację parametrów procesu spawania [29].

Z punktu widzenia zastosowania połączenia jako elementu obwodu elektronicznego najistotniejszymi jego cechami są:

- rezystancja połączenia,
- trwałość elektryczna (stabilność rezystancji),
- liniowość i ciągłość charakterystyki napięciowo-prądowej,
- szumy połączenia,
- wytrzymałość mechaniczna (związana ze strukturą, rezystancją i początkowym oraz eksploatacyjnym stanem naprężeń).

Właściwości te ukształtowane są w procesie wytwarzania połączenia i zgodnie z teorią procesów spajania zależą przede wszystkim od składu chemicznego faz istniejących w połączeniu, ich udziału procentowego i morfologii, wielkości i kształtu ziaren oraz występowania zanieczyszczeń. Zestawienie tych czynników z charakterystyką procesów oddziaływania termicznego wiązki laserowej z metalami (rozd. 1) pozwala przewidywać, iż zastosowanie technologii laserowych w sposób szczególnie wpływa na właściwości mikropołączeń, w tym na przewodność elektryczną [30, 31].

Już wczesne wyniki badań dowiodły, iż właściwości laserowych połączeń spawanych, a w szczególności rezystancja i jej stabilność, zależą od geometrii i kształtu łączonych elementów oraz strukturalnych cech spoiny [10, 31].

Tabela 6.1. Przykłady nanopoleczeń realizowanych z zastosowaniem laserów

Rodzaj procesu	Rodzaj zastosowanego lasera Parametry procesu	Główny cel badań	Lit.
Spawanie sieci nanodrutów Cu	Nd:YAG cw, $\lambda = 532$ nm $P_{max} = 5$ W; $d_0 = 10$ μ m; $v_{scan} = 1000$ mm/s;	Wytwarzanie warstwy o małej rezystancji powierzchniowej 9 Ω /kw	42
Spawanie sieci nanodrutów Ag	Nd:YAG cw, $\lambda = 532$ nm $P_{max} = 5$ W; $d_0 = 10$ μ m; $v_{scan} = 100$ mm/s; Nd:YAG imp., $\lambda = 532$ nm $t_i = 5$ ns; $f_p = 10$ Hz; $d_0 = 6$ mm	Poprawa konduktywności sieci nanodrutów	43
Lutowanie nanocząstek	Nd:YAG, $\lambda = 532$ nm $t_i = 30$ ps; $E_i = 50$ mJ $f_p = 10$ Hz; $d_0 = 1,7$ mm	Wytworzenie sieci nanocząstek Pt zespawanych nanocząstkami Au	36
Spawanie nanocząstek Au	Nd:YAG, $\lambda = 532$ nm $t_i = 30$ ps; $E_i = 0,2$ mJ $f_p = 10$ Hz; $d_0 = 4$ mm	Wytwarzanie omowych połączeń pomiędzy nanocząstkami	34
Spawanie nanorurek węglowych	CO ₂ , $\lambda = 10640$ nm $P = 10$ W; $q_0 = 80$ W/cm ²	Kontrolowana zmiana temperatury przejścia pomiędzy właściwościami przewodzącymi, a półprzewodnikowymi	37
Łączenie nanocząstek Ag oraz Au	Nd:YAG, $\lambda = 1064$ nm $t_i = 1$ ms; $P_{sr} = 5$ kW $d_0 = 0,6$ mm Laser femtosekundowy $t_i = 120$ fs; $E_i = 0,3$ mJ $f_p = 1$ kHz	Poznanie mechanizmów łączenia cząstek dla różnych oddziaływań lasera	40
Łączenie nanocząstek Au za pomocą nanocząstek Ag	Nd:YAG, $\lambda = 532$ nm $t_i = 30$ ps; $F = 3$ mJ/cm ² czas procesu 20 min	Wytwarzanie nanodrutów z nanocząstek	39
Spawanie nanorurek węglowych do elektrody Ni	Laser femtosekundowy $\lambda = 800$ nm; $t_i = 120$ fs $F = 13,8$ mJ/cm ² $f_p = 1$ kHz	Wytwarzanie omowych kontaktów nanorurek do elektrody metalicznej	41

Źródło: opracowanie własne.

Do strukturalnych cech spoiny, które mają wpływ na właściwości, a w szczególności na rezystancję połączenia spawanego laserem, należą: mikropęknięcia i nieciągłości materiału oraz takie cechy struktury, jak rodzaj składników strukturalnych i ich morfologia, a także obecność naprężeń i defektów.

Istnienie makrodefektów (pęknięć i porów) w spoinie punktowej zwiększa rezystancję połączenia, obniża wytrzymałość mechaniczną, prowadząc niekiedy do całkowitej jego degradacji. Przyczyną pęknięć są głównie naprężenia termiczne. Powstanie laserowych mikropołączeń spawanych pozbawionych tego rodzaju defektów należy więc do zagadnień związanych z optymalizacją technologii wytwarzania połączeń. Czynniki technologiczne wpływają również w pewnym stopniu na geometrię laserowego połączenia spawanego i pośrednio na jego rezystancję, poprzez występowanie ubytku materiału w wyniku jego częściowego odparowania (por. rys. 6.8). Niezbędny zespół parametrów technologicznych, takich jak: energia impulsu laserowego, kształt i wielkość skupionej wiązki oraz czas oddziaływania, określany jest dla każdego przypadku indywidualnie, z uwzględnieniem wielkości i geometrii łączonych elementów oraz rodzaju metali, z jakich są wykonane.

Można uznać, że aktualnie (koniec roku 2018) większość ujawnionych problemów związanych z laserowym mikrospawaniem, także na potrzeby elektroniki, zostało rozwiązanych. W szczególnie trudnych przypadkach ze względu na rodzaj łączonych materiałów, ich kształt i wymiary można stosować zoptymalizowany proces z kształtowaniem przebiegu czasowego impulsu laserowego. Jednym z obszarów, w którym prowadzi się nadal badania i prace technologiczne, jest spawanie metali różnorodnych pod względem metalurgicznym oraz właściwości termofizycznych. Dotyczy to m.in. spawania wyprowadzeń do ogniw litowo-jonowych, gdzie występuje konieczność spawania niklu i aluminium [32, 33]. Spoina pełni rolę połączenia elektrycznego, zatem musi spełniać wymagania wytrzymałościowe, które determinowane są przez geometrię i strukturę spoiny.

Spawanie laserowe znalazło także oryginalne zastosowanie w nanotechnologiach [35] i te badania są intensywnie rozwijane. Wyniki wybranych prac w tym zakresie przedstawiono w tab. 6.1. Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie laserów do spawania perkolacyjnych sieci nanodrutów, które są jednym z poważnych kandydatów do wytwarzania elastycznych elektrod.

Literatura

- [1] Brand M.J., Schmidt P.A., Zaeh M.F., Jossen A.: *Welding techniques for battery cells and resulting electrical contact resistances*, Journal of Energy Storage, Volume 1, Issue 1, 2015, p. 7-14.
- [2] Zhou Y., Hu A., Khan M.I., Wu W., Tam B., Yavuz M.: *Recent progress in micro and nano-joining*, Journal of Physics: Conference Series, Volume 165, 2009, Article number 012012.
- [3] Xue P., Xue S.-B., Zhang L., Shen Y.-F., Gao L.-L., Yu S.-L., Zhu H., Han Z., Chen Y.: *Tensile strength of fine pitch QFP lead-free soldered joints with diode laser soldering*, Soldering & Surface Mount Technology, Vol.23, Issue 3, 2011, pp. 177-183.

- [4] Zhang L., Song-bai Xue S.B., Gao L.L., Sheng Z., Zeng G.: *Properties of SnAgCu/SnAgCuCe soldered joints for electronic packaging*, J Mater Sci: Mater Electron (2010) 2, pp.:635-642.
- [5] Felba J.: *Montaż w elektronice*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010.
- [6] Kordas K., Pap A.E., Toth G., Pudas M., J. Jääskeläinen, Uusimäki A., Vähäkangas J.: *Laser soldering of flip-chips*, Optics and Lasers in Engineering 44 (2006), pp. 112-121.
- [7] Brandner M., Seibold G., Chang C., Dausinger F., Hügel H.: *Soldering with solid state and diode lasers: Energy coupling, temperature rise, process window*, Journal of Laser Applications, vol.12 (5), 2000, pp. 194-199.
- [8] Chan Y.C., Yang D.: *Failure mechanisms of solder interconnects under current stressing in advanced electronic packages*, Progress in Materials Science 55 (2010), pp. 428-475.
- [9] Laurila T., Vuorinen V., Kivilahti J.K.: *Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials*, Materials Science and Engineering R 49 (2005), p.1-60 Kim, J., Choi, H.: Flexible printed circuit boards laser bonding using a laser beam homogenization process, Optics and Lasers in Engineering, Volume 50, Issue 11, November 2012, Pages 1643-1653.
- [10] Pawlak R.: *Laserowa modyfikacja właściwości materiałów przewodzących*, Technical University of Lodz, Poland, 2002 (praca habilitacyjna).
- [11] Kostrubiec F., Lisik Z., Pawlak R., Jakubowska K., Korbicki A.: *New laser technology for wire bonding in Power devices*, Microelectronics Journal, 32, 2001, pp. 543-546.
- [12] Pawlak R., Kostrubiec F., Tomczyk M., Walczak M.: *Laser-induced change of electrical resistivity of metals and its applications*, Proc. of SPIE Vol. 5629, 2005, pp. 349-360.
- [13] Tomczyk M.: *Analiza procesów termokinetycznych w obszarze połączeń przewodzących prądu o dużych gęstościach wykonanych techniką laserową*, Politechnika Łódzka, 2007 (praca doktorska).
- [14] Pawlak R., Rosowski A., Tomczyk M., Walczak M.: *Thermokinetic processes in laser welding of current leads*, 29th International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics ICALEO, 2010, Anaheim, USA, Proceedings, pp. 850-855.
- [15] Pawlak R., Tomczyk M.: *Sposób laserowego spawania punktowego przewodu wielodrutowego z elementem metalowym*, Patent nr PAT.2157719.
- [16] Ismail M.I.S., Okamoto Y., Okada A., Uno Y., Ueoka K.: *Direct micro-joining of flexible printed circuit and metal electrode by pulsed Nd:YAG laser*, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Volume 13, Issue 3, March 2012, pp. 321-329.
- [17] Schmidt P.A., Schmitz P., Zaeh M.F.: *Laser beam welding of electrical contacts for the application in stationary energy storage devices*: Journal of Laser Applications, Volume 28, Issue 2, May 2016, Article number 022423.
- [18] Sasaki S., Saito K., Temmma T., Tagashira K., Orikawa M., Nakagawara M.: *Laser welding of Cu wires bundle and dumet wire for interconnection of electronic components*, Welding international 2007 21 (3) pp. 195-204.
- [19] Zimmer K., Ehrhardt M., Lorenz P., Stephan T., Ebert R., Braun A.: *Joining of molybdenum thin films with copper printed circuit board by laser micro-riveting*, Optics and Laser Technology, Volume 49, 2013, pp. 320-324.
- [20] Mys I., Schmidt M.: *Laser micro welding of copper and aluminum*, Proceedings of SPIE, Volume 6107, 2006, Article number 610703.

- [21] Hailat M.M., Mian A., Chaudhury Z.A., Newaz G., Patwa R., Herfurth H.J.: *Laser micro-welding of aluminum and copper with and without tin foil alloy*, Microsystem Technologies, Volume 18, Issue 1, January 2012, Pages 103-112.
- [22] Dijken D.K., Hoving W., De Hosson J.Th.M.: *Laser penetration spike welding: A microlaser welding technique enabling novel product designs and constructions*, Journal of Laser Applications, Volume 15, Issue 1, February 2003, pp. 11-18.
- [23] Tönshoff H.K., Körber K., Kulik C., Schäfer K.: *Laser micro welding of electronic components*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Volume 4637, 2002, pp. 519-527.
- [24] Otte F., Stute U., Ostendorf A.: *Micro welding of electronic components with 532 nm laser radiation*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Volume 6458, 2007, Article number 645804.
- [25] Huang, H., Hu, A., Peng, P., Duley, W.W., Zhou, Y.: *Femtosecond laser-induced microwelding of silver and copper*, Applied Optics, Volume 52, Issue 6, 20 February 2013, pp. 1211-1217.
- [26] Blom, A., Dunias, P., Van Engen, P., Hoving, W., De Kramer, J.: *Process spread reduction of laser micro-spot welding of thin copper parts using real-time control*, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Volume 4977, 2003, Pages 493-507
- [27] Shao J., Yan Y.: *Review of techniques for on-line monitoring and inspection of laser welding*, Journal of Physics: Conference Series, Volume 15, Issue 1, 1 January 2005, pp. 101-107.
- [28] Kawahito Y., Katayama S.: *In-process monitoring and feedback control during laser microspot lap welding of copper sheets*, Journal of Laser Applications, Volume 16, Issue 2, May 2004, pp. 121-127.
- [29] Świątczak T., Tomczyk M., Więcek B., Pawlak R., Olbrycht R.: *Defect detection in wire welded joints using thermography investigations*, Materials Science and Engineering B, 177, (2012), pp. 1239-1242.
- [30] Pawlak R., Tomczyk M., Walczak M.: *The favorable and unfavorable effects of oxide and intermetallic phases in conductive materials using laser micro technologies*, Materials Science and Engineering B, 177, (2012), pp. 1273-1280.
- [31] Pawlak R., Walczak M.: *Mikropołączenia elektryczne spawane laserem – modelowanie rezystancji*, Prace Nauk. Inst. Podstaw Elektrotechniki i Elektro-technologii Polit. Wr. Nr 38, seria: Konferencje, nr 13, Postępy w elektrotechnologii V, 2003, pp. 299-306.
- [32] Brand M.J., Kolp E.I., Berg P., Bach T., Schmidt P., Jossen A.: *Electrical resistances of soldered battery cell connections*, Journal of Energy Storage, Volume 12, 1 August 2017, pp. 45-54.
- [33] De Bono P., Blackburn J.: *Laser welding of copper and aluminium battery interconnections*, Proceedings of SPIE, Volume 9657, 2015, Article number 96570M.
- [34] Kim S.J., Jang D.-J.: *Laser-induced nanowelding of gold nanoparticles*, Applied Physics Letters, Volume 86, Issue 3, 17 January 2005, Article number 033112, pp. 1-3.
- [35] Cui Q., Gao F., Mukherjee S., Gu Z.: *Joining and Interconnect formation of nanowires and carbon nanotubes for nanoelectronics and nanosystems*, Small, Volume 5, Issue 11, 5 June 2009, pp. 1246-1257.
- [36] Mafuné F., Kohno J.-Y., Takeda Y., Kondow T.: *Nanoscale soldering of metal nanoparticles for construction of higher-order structures*, Journal of the American Chemical Society, Volume 125, Issue 7, 15 February 2003, pp. 1686-1687.

- [37] Zhang Y., Gong T., Jia Y., Liu W., Wei J., Ma M., Wang K., Zhong M., Wu D., Cao A.: *Tailoring the intrinsic metallic states of double-walled nanotube films by self-soldered laser welding*, Applied Physics Letters, Volume 91, Issue 23, 2007, Article number 233109.
- [38] Huang H., Liu L., Peng P., Hu A., Duley W.W., Zhou Y.: *Controlled joining of Ag nanoparticles with femtosecond laser radiation*, Journal of Applied Physics, Volume 112, Issue 12, 2012, Article number 123519.
- [39] Son M., Kim S.J., Kim J.-Y., Jang D.-J.: *Laser-induced silver nanojoining of gold nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 13, Issue 8, August 2013, pp. 5777-5782.
- [40] Huang H., Sivayoganathan M., Duley W.W., Zhou Y.: *High integrity interconnection of silver submicron/nanoparticles on silicon wafer by femtosecond laser irradiation*, Nanotechnology, Volume 26, Issue 2, 16 January 2015, Article number 025303.
- [41] Cui J., Cheng Y., Zhang J., Mei H., Wang X.: *Femtosecond laser irradiation of carbon nanotubes to metal electrodes*, Applied Sciences (Switzerland), Volume 9, Issue 3, 30 January 2019, Article number 476.
- [42] Han S., Hong S., Ham J., Yeo J., Lee J., Kang B., Lee P., Kwon J., Lee S.S., Yang, M.-Y., Ko, S.H.: *Fast plasmonic laser nanowelding for a Cu-nanowire percolation network for flexible transparent conductors and stretchable electronics*, Advanced Materials, Volume 26, Issue 33, 3 September 2014, pp. 5808-5814.
- [43] Lee P., Kwon J., Lee J., Lee H., Suh Y.D., Hong S., Yeo J.: *Rapid and effective electrical conductivity improvement of the Ag NW-based conductor by using the laser-induced nano-welding process*, Micromachines, Volume 8, Issue 5, 2017, Article number 164.

SUMMARY

Since the first ruby laser was launched in 1960 by Teodor Maimann, almost sixty years has passed. During this period, many new types of lasers were developed, and many of them reached technical maturity and were commercialized. One of the most important areas of laser applications is material engineering. The first technological applications of the laser beam concerned the most modern and dynamically developing areas that were the driving force of the development of any new technology, such as the production of electronic equipment, aerospace, military and space technologies, automotive.

The attractiveness of the laser beam as a technological tool in the processes of material processing and material engineering results from the enormous concentration of power (energy) and the ability to affect the material in a very short time. The energy of laser radiation can affect the material in a continuous way, or in the form of pulses with a duration of 10^{-15} s to 10^{-2} s. The power density on the exposed surface, due to the focusing of the monochromatic, coherent laser beam, reaches the value of 10^{12} , and even 10^{18} W/m². There can be distinguished processes: using in a special way or large powers and energies of the laser beam, or extremely short times of interaction, or simultaneously both of these properties. Many modern laser micromachining processes rely on the original innovative application of certain phenomena (facts) derived from the basic phenomena that accompany the interaction of a laser beam with materials.

This monograph is devoted entirely to material laser technologies accomplished in a microscale for the needs of electronics and electrical engineering as well as related fields of science and technology, such as mechatronics and microsystems technologies. Lasers perform complex technological tasks, in many cases impossible to achieve using other tools, in these modern fields of technology.

Material microtechnologies using lasers are presented in separate chapters from two points of view: of their specificity, and of the special, decisive role played by the use of a laser beam in them. Types of laser technological operations in materials engineering, with reference to applications in electronics and electrical engineering are presented.

The description of phenomena accompanying the interaction of a laser beam with materials that form the basis of technological processes in a microscale, is presented in this monograph in a condensed form that facilitates the reader's own assessment of the capabilities of laser microtechnology.

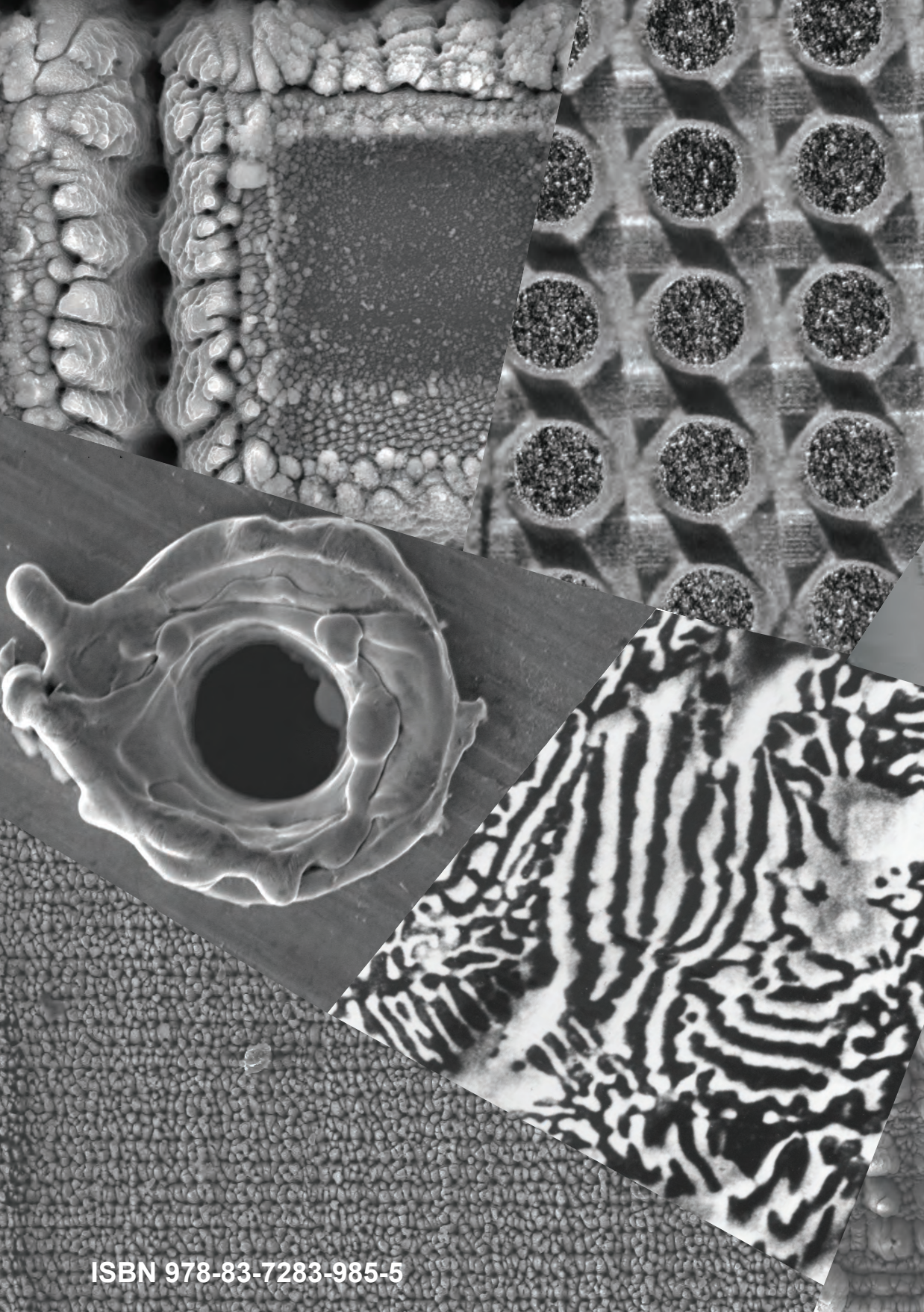
The applications of laser microtechnology in electronics and electrical engineering presented in the work are selected examples, illustrated by the author's own results at the Lodz University of Technology, Institute of Fluid-Flow Machinery of the Polish Academy of Sciences in Gdańsk, Laser Technology Center of the Kielce University of Technology and Polish Academy of Sciences in Kielce, Fraunhofer Institute für Laser Technik, Aachen (Germany). The results of the author's work have been supplemented with examples from world literature.

Presentation of the special features of processes and their effects determined by the use of a laser beam was the purpose of this selection.

The term "applications" covers both examples of laser microtechnologies that have reached industrial maturity, as well as other important examples of the use of laser beams that can become the basis of technology in the near future.

The functional properties of the elements, that were produced as a result of the use of laser microtechnology, depend on two groups of factors: 1 – precision of shape and size; 2 – changes in the composition and structure of the material as a result of laser processing. The cases of the use of laser material microtechnology presented in this study were extended by the results of tests of manufactured or modified elements, in order to show the influence of the applied technology on their properties.

The author is convinced that the presented compilation in which the development of laser material microtechnologies and their applications in electronics, electrical engineering and related fields were presented, is proper and will help to systematize the existing understanding of the reader. The material is presented according to the state of knowledge until 2018. It would bring satisfaction and pleasure to the author if reading this monograph would become an inspiration for reader to seek his new own solutions.



ISBN 978-83-7283-985-5